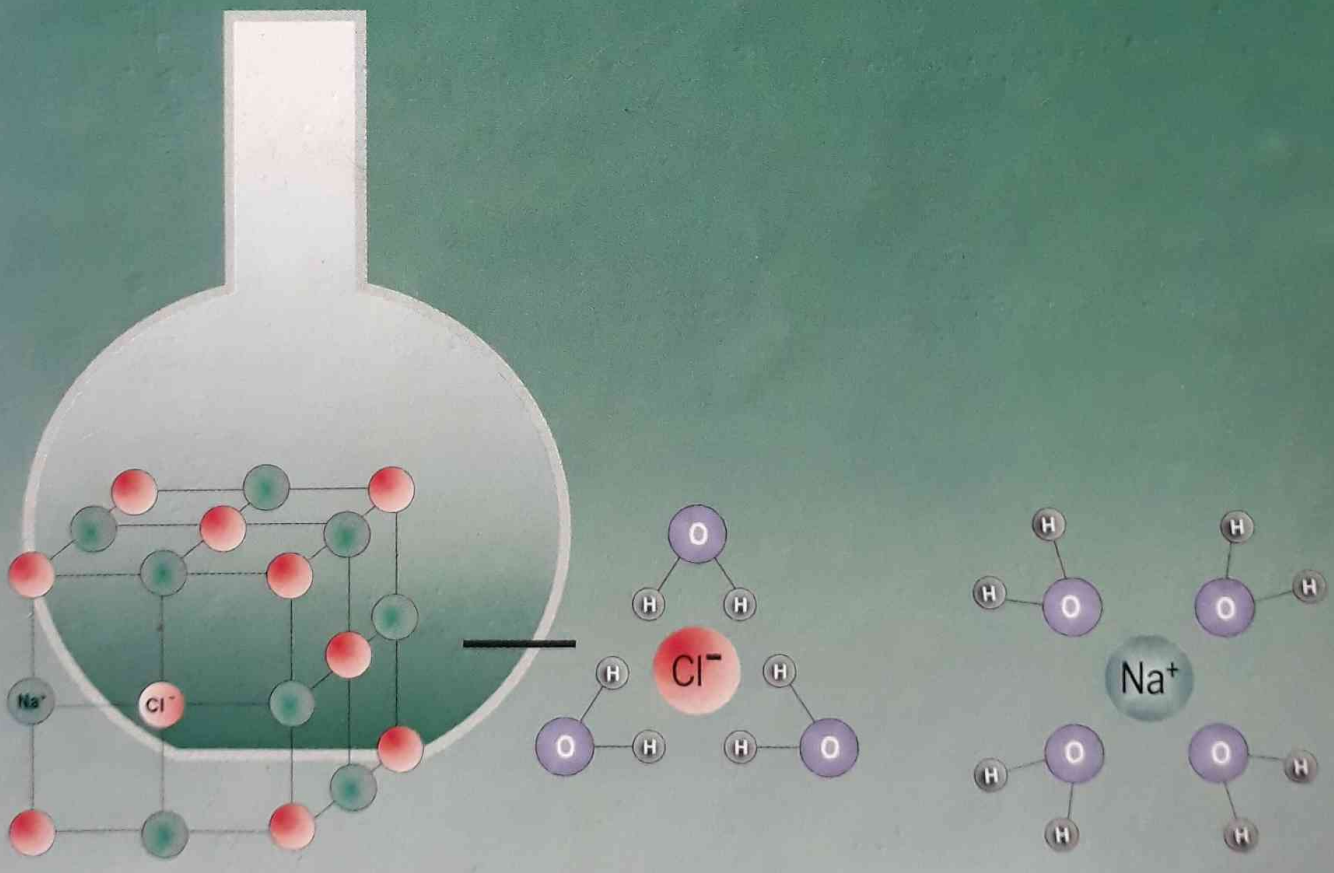
A.T.Pilipenko
V.Ia.Pochinoc
I.P.Xereda
Ph.D.Sepchenko

SỔ TAY HÓA HỌC SƠ CẤP



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

SỔ TAY
HÓA HỌC SƠ CẤP

А. Т. Пилипенко
В. Я. Починок
И. П. Середа
Ф. Д. Шевченко

СПРАВОЧНИК ПО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ХИМИИ

"Наукова думка" Киев

A.T. Pilipenko
V.Ia. Pochinoc
I.P.Xeređa
Ph.Đ.Sepchenko

Sổ tay HÓA HỌC SƠ CẤP

Người dịch : LÊ CHÍ KIÊN

Dịch từ bản tiếng Nga

(Tái bản lần thứ ba)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

SỔ TAY HÓA HỌC SƠ CẤP

Do viện sĩ A.T. Pilipenko chủ biên

Cuốn sổ tay này trình bày cơ sở hóa học đại cương, vô cơ, hữu cơ với khối lượng nhiều hơn chút ít so với chương trình phổ thông trung học. Trong mỗi phần đều có những ví dụ giải bài toán mẫu và những bài toán tự giải. Cuốn sổ tay này còn đưa ra những bài toán được sưu tầm trong những kì thi tuyển vào trường đại học Tổng hợp Kiev mang tên T.G. Septrenko trong những thời gian khác nhau.

Cuốn sổ tay này giúp ích cho các bạn giáo viên, học sinh của những lớp trên, cũng như cho các bạn chuẩn bị thi vào các trường đại học và cao đẳng.

Người dịch : LÊ CHÍ KIÊN
Biên tập : NGUYỄN VĂN THOẠI

На Вьетнамском языке

Bản dịch tiếng Việt
Nhà xuất bản "Mir"

54(075)
GD – 02 1741/285 – 01 Mã số : TZH02T2

LỜI TỰA

Cuốn sổ tay này dành cho những người đã học hóa học, vì vậy trong sách có một số vấn đề được bỏ qua. Cũng vì lí do đó nên các tác giả trình bày không theo trình tự của chương trình học ở trường phổ thông. Khối lượng kiến thức cũng được mở rộng hơn so với chương trình hóa học phổ thông trung học.

Ngoài những định luật chung của hóa học, cuốn sách còn trình bày khá đầy đủ những kiến thức thực tế để việc nghiên cứu hóa học góp phần hình thành thế giới quan duy vật biện chứng. Hướng chú ý là vào sự bảo vệ thiên nhiên, đặc biệt là nguồn nước và những vấn đề có tính cấp bách nhất. Cuốn sách đưa ra những khái niệm về bản chất electron của liên kết nguyên tử trong các phân tử hữu cơ, hóa học lập thể của các hệ vòng, khái niệm về dạng enol và xeton của các xeton, sự ngưng tụ anđol của anđehit và xeton, sự polime hóa của anđehit và những vấn đề khác của hóa hữu cơ.

Ở cuối mỗi chương đều có những ví dụ giải bài tập mẫu, những bài tập tự giải, cũng như những kiến thức cần được củng cố. Đa số những bài tập này là đề thi vào trường Đại học Tổng hợp Kiev những năm gần đây.

Ph.D. Septrenko viết các chương I – V, A.T. Pilipenko viết chương VI, I.P. Xeređa viết các chương VII – XV, V.Ia. Potrinoc viết các chương XVI – XX.

Các tác giả sẽ rất cám ơn về những nhận xét và yêu cầu của bạn đọc.

CÁC TÁC GIẢ.

LỜI NGƯỜI DỊCH

Những cuốn sổ tay hóa học mà chúng ta thường dùng bao gồm những kiến thức cơ bản về các lĩnh vực khác nhau của hóa học và được trình bày chủ yếu dưới dạng các bảng số liệu. Cuốn "Sổ tay hóa học sơ cấp" này không hoàn toàn mang tính chất như vậy. Có thể nói đây là cuốn sách giáo khoa bao gồm những kiến thức cơ sở về hóa đại cương, hóa vô cơ và hóa hữu cơ, được biên soạn rất đầy đủ, ngắn gọn và dễ hiểu dưới sự chỉ đạo của viện sĩ Pilipenko (А.Т. Пилипенко).

Ở Liên xô, cuốn sổ tay này được dùng làm sách giáo khoa cho học sinh chuẩn bị thi vào các trường đại học và cao đẳng. Nhưng xét theo nội dung thì ở nước ta cuốn sách này có thể giúp ích không những cho học sinh phổ thông, mà còn cho học sinh học các môn hóa đại cương, hóa vô cơ và hóa hữu cơ ở những năm đầu của các trường đại học và cao đẳng. Ngoài ra, cuốn sách này còn có thể giúp ích cho các bạn giáo viên hóa học phổ thông, trung học chuyên nghiệp và những người muốn củng cố kiến thức cơ sở hóa học một cách hệ thống.

Ưu điểm nổi bật của cuốn sách là ở mỗi chương các tác giả đưa thêm những bài toán mẫu có lời giải, câu hỏi kiểm tra và bài toán tự giải. Đa số những bài toán này là để thi vào trường đại học Tổng hợp Kiev mà các tác giả sưu tầm được.

Chắc chắn trong bản dịch của chúng tôi không tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi xin chân thành cám ơn bạn đọc góp ý kiến phê bình xây dựng cho bản dịch cuốn sách này.

PHẦN I

HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Hóa học là khoa học nghiên cứu thành phần, cấu trúc, tính chất của các chất và quá trình chuyển hóa chất này thành chất khác.

Việc sử dụng các tài nguyên thiên nhiên để phục vụ nhu cầu của con người : quặng, than đá, dầu mỏ, khí thiên nhiên, đá vôi, đất sét, cát,... có liên quan mật thiết với sự chế biến hóa học của chúng. Từ nguyên liệu tự nhiên con người đã sản xuất được nhiều chất khác nhau để sử dụng trong các lĩnh vực kĩ thuật, nông nghiệp và đời sống. Người ta đã hoàn thiện được các phương pháp mới sử dụng các phế liệu sản xuất và điều chế các vật liệu khác.

Hóa học hóa nền kinh tế quốc dân là một trong những điều kiện quyết định của tiến bộ kĩ thuật. Việc sử dụng những thành tựu mới nhất của hóa học cho phép luyện được nhiều kim loại hơn từ quặng, tạo những hợp kim có tính bền và độ bền nhiệt cao, điều này rất cần thiết cho ngành chế tạo máy và chế tạo khí cụ. Sự phát triển những lĩnh vực kĩ thuật mới, kể cả ngành năng lượng học nguyên tử và kĩ thuật vũ trụ, có liên quan mật thiết với việc sử dụng những vật liệu mới, những nhiên liệu cho nhiều nhiệt lượng v. v... Nhu cầu sử dụng các chất dẻo khác nhau và các vật liệu tổng hợp ngày một tăng. Nền công nghiệp hóa học của chúng ta phải sản xuất ra chúng với khối lượng ngày một lớn. Việc đưa vào kĩ thuật hóa học những phương pháp mới để chế biến nguyên liệu cho phép mở rất rộng việc sản xuất nhiều sản phẩm quý từ dầu mỏ và khí thiên nhiên, từ than đá, đá vôi, nước, và không khí.

Vai trò của hóa học trong việc đấu tranh để nâng cao sức sản xuất nông nghiệp thật là vĩ đại. Sử dụng các phân bón vô

cơ cho phép tăng năng suất cây trồng lên gấp mấy lần. Hóa học hóa rộng rãi nền nông nghiệp cho phép tăng việc sản xuất thực phẩm ở đất nước chúng ta. Các chất hóa học trừ sâu và chống bệnh cho cây cối có tầm quan trọng ngày càng to lớn. Ngoài các hóa chất độc vô cơ ra, người ta còn sử dụng các chất hữu cơ tổng hợp.

Đảng cộng sản Liên xô rất quan tâm đến sự phát triển công nghiệp hóa học, đến việc áp dụng vào sản xuất những quá trình kĩ thuật mới, đến việc sản xuất những sản phẩm hóa học với qui mô ngày một tăng, coi đó là một trong những điều kiện quan trọng nhất để xây dựng cơ sở vật chất kĩ thuật của chủ nghĩa cộng sản. Hóa học hóa nền kinh tế quốc dân là đòn bẩy to lớn để tăng tính hiệu quả của sản xuất xã hội. Chính vì vậy mà Đảng coi sự phát triển mọi mặt nền công nghiệp hóa học, sử dụng đầy đủ những thành tựu của hóa học hiện đại trong mọi lĩnh vực của nền kinh tế quốc dân để không ngừng nâng cao đời sống cho nhân dân, tăng cường sản xuất ra những tư liệu sản xuất và vật phẩm tiêu dùng cho nhân dân ngày càng mới, hoàn thiện và rẻ tiền là một trong những nhiệm vụ chủ yếu. Kim loại, gỗ và những vật liệu khác dần dần được thay thế bằng những vật liệu tổng hợp nhẹ, tiện lợi, đỡ tốn kém. Việc sản xuất phân bón vô cơ và các chất hóa học bảo vệ cây trồng được tăng lên một cách mạnh mẽ. Thực hiện được những nhiệm vụ này sẽ bảo đảm tăng sự giầu có của toàn xã hội, tạo nên nguồn thực phẩm và hàng tiêu dùng thông thường dồi dào phong phú.

Người đặt nền móng cho hóa học hiện đại là M.V. Lomonoxop. Thuyết nguyên tử - phân tử của ông và định luật bảo toàn khối lượng các chất do ông phát biểu là cơ sở để môn hóa học phát triển. Những phương pháp định lượng nghiên cứu các phản ứng hóa học do Lomonoxop đề ra có tầm quan trọng to lớn. Những nhà bác học Nga xuất sắc Đ.I.Menđeleep, A.N. Butlerop, N.N. Beketop, G.I. Gecxơ, N.X. Cuanacop, L.A.Trugaep, N.Đ. Zelinxki, X.V. Lebeđep v.v.. đã có những cống hiến cực kì to lớn vào sự phát triển của hóa học. Những nhà bác học Xô-viết

đã giải quyết có kết quả những vấn đề quan trọng nhất của hóa học. Họ đã làm sáng tỏ những nguyên nhân của các chuyển hóa hóa học, xác lập những tính quy luật của sự tiến hành các phản ứng hóa học, đưa những thành tựu của hóa học hiện đại vào mọi lĩnh vực của nền kinh tế quốc dân.

CHƯƠNG I
NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC

§1. THUYẾT NGUYÊN TỬ - PHÂN TỬ

Mọi chất đều gồm các tiểu phân riêng biệt, khái niệm này đã xuất hiện từ lâu trước công nguyên. Các nhà triết học cổ Hy lạp cho rằng các chất đều được cấu tạo từ những tiểu phân nhỏ nhất không phân chia được, đó là các nguyên tử luôn luôn chuyển động. Ở giữa các nguyên tử có những khoảng trống. Những nhà tư tưởng xưa cho rằng mọi chất khác nhau về hình dạng, số và cách sắp xếp các nguyên tử tạo thành chúng và tất cả các biến đổi xẩy ra trong tự nhiên đều được giải thích bằng sự kết hợp hoặc phân tách các nguyên tử.

Những khái niệm về nguyên tử của các nhà triết học cổ đã được M.V. Lomonoxop phát triển trong thuyết hoàn chỉnh về nguyên tử - phân tử, mà thực chất là như sau. Tất cả các chất đều gồm những tiểu phân nhỏ nhất - các *hạt*, luôn luôn chuyển động (Lomonoxop gọi các phân tử là như thế). Các hạt gồm các *nguyên tố* (nguyên tử). Tương tự các phân tử, các nguyên

tử nằm ở trạng thái chuyển động liên tục và được đặc trưng bằng những tính chất hóa học xác định, bằng khối lượng và kích thước. Lomonoxop cho rằng khi tạo thành các hạt, các nguyên tử kết hợp theo những tỉ lệ xác định. Phân tử của đơn chất gồm những nguyên tử như nhau, còn phân tử của hợp chất gồm những nguyên tử khác nhau. Tính chất của các phân tử phụ thuộc không những vào dạng và số các nguyên tử có trong thành phần của chúng, mà còn vào thứ tự sắp xếp các nguyên tử ấy trong phân tử của chất.

Do phân biệt được rõ ràng khái niệm *nguyên tử* và *phân tử*, nên nhà bác học Nga xuất sắc đã đi trước rất xa các nhà hóa học nước ngoài. Trước nhà bác học Anh Đanton rất lâu, Lomonoxop đã áp dụng khái niệm nguyên tử để giải thích nhiều hiện tượng vật lí và hóa học. Lomonoxop cho rằng tính chất của các chất được tạo thành phụ thuộc vào dạng và số các nguyên tử, cũng như vào thứ tự kết hợp giữa chúng với nhau. Ở các phản ứng hóa học sự chuyển hóa chất này thành chất khác xảy ra được là do sự chuyển hóa các phân tử này thành các phân tử khác.

Theo các quan niệm hiện đại, thì chất gồm các nguyên tử ở trạng thái chuyển động không ngừng. Thước đo cường độ của chuyển động phân tử là nhiệt độ. Các phân tử của chất rắn chỉ giao động quanh các vị trí cân bằng. Ở chất lỏng và chất khí chúng ở trạng thái chuyển động hỗn loạn, liên tục, va chạm với nhau và va đập lên thành bình đựng.

Ở các điều kiện như nhau các phân tử riêng rẽ của chất chuyển động với tốc độ khác nhau, vì vậy phải sử dụng khái niệm về tốc độ chuyển động trung bình của các phân tử. Tốc độ chuyển động của các phân tử phụ thuộc vào các tính chất và trạng thái tập hợp của chất. Sự khác nhau về tốc độ chuyển động đối với những phân tử của các chất khí khác nhau được gây ra bởi sự khác nhau về khối lượng của chúng : khối lượng của phân tử càng nhỏ, thì tốc độ chuyển động của nó càng lớn. Chẳng hạn, các phân tử hiđro có khối lượng nhỏ nhất, vì vậy

có tốc độ lớn nhất, ngay ở $0^{\circ}C$ tốc độ của chúng cũng đạt $700m/s$.

Nhiều hiện tượng vật lí xác nhận sự tồn tại thực của các phân tử có liên quan với sự chuyển động liên tục của chúng. Một trong những hiện tượng này là sự *khuếch tán* - sự xâm nhập các phân tử của chất này vào chất kia. Sự khuếch tán được thấy ở các chất khí, chất lỏng và vật rắn. Ví dụ nó giải thích sự lan rộng dần khí sunfurơ (khí này nặng gấp hai lần không khí) ra toàn bộ gian phòng, nơi đốt lưu huỳnh ; một tinh thể nhỏ kali pemanganat sẽ hòa tan khi bỏ xuống đáy một ống hình trụ đựng nước và dần dần làm cho toàn bộ dung dịch có màu đỏ thẫm. Sự khuếch tán các kim loại được chứng minh bằng thí nghiệm sau : hai tấm chì và vàng mài nhẵn được đặt chồng lên nhau và được nén. Sau ít năm ở mọi phần của tấm chì đều tìm thấy các hạt vàng (và ngược lại).

Khi đốt nóng chất rắn, biên độ giao động các phân tử của nó không ngừng tăng lên. Sau khi đạt đến một nhiệt độ nhất định, thì lực hút tương hỗ của các tiểu phân không thể giữ được trật tự nghiêm ngặt nữa và khi đó chất nóng chảy.

Ở chất lỏng, khi tăng nhiệt độ thì ngày càng có nhiều phân tử đạt được tốc độ đủ để chúng thắng các lực liên kết phân tử, bứt ra khỏi bề mặt chất lỏng và bay vào khoảng không gian bên trên chất lỏng. Ở nhiệt độ sôi sự hóa hơi bắt đầu xảy ra không những ở bề mặt, mà còn ở trong khối chất lỏng - chất lỏng sôi.

Đến đây chúng ta mới chỉ nói đến sự chuyển động của các phân tử. Nhưng không nên quên rằng các nguyên tử trong thành phần của các phân tử cũng chuyển động không ngừng, mặc dù tính chất của sự chuyển động đó ít nhiều bị hạn chế. Đa số các hiện tượng vật lí (sự chuyển chất từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng, sự hóa hơi, sự tăng thể tích khi đốt nóng v.v...) không kèm theo sự biến đổi thành phần hóa học của các

phân tử. Chẳng hạn, phân tử nước gồm hai nguyên tử hiđro và một nguyên tử oxi, không phụ thuộc vào trạng thái của nước – rắn, lỏng hay khí.

Do các phản ứng hóa học mà các nguyên tử chuyển từ phân tử này sang phân tử khác. Phân tử của các chất hóa học mới sẽ được tạo thành.

Trước cuối thế kỉ XIX hiện thực về sự tồn tại của các nguyên tử và phân tử chưa được khẳng định, vì không thể đo và cân trực tiếp chúng. Người ta cho rằng thuyết nguyên tử – phân tử không phản ánh được thực tế khách quan, mà đưa vào hóa học chỉ để dễ hiểu các quá trình hóa học. Sự nghi ngờ này được chấm dứt bằng những thí nghiệm có tính chất kinh điển của nhà vật lí Pháp Peranh.

Từ chất nhựa, Peranh đã chế được những hạt hình cầu rất nhỏ, trong thí nghiệm của ông chúng đóng vai trò các mô hình phân tử khí. Các hạt hình cầu này có thể tích gần như nhau và khối lượng của chúng có thể tính được. Sau khi lắc những hạt đó trong nước, Peranh quan sát dưới kính hiển vi sự phân bố chúng trong bình. Sau khi tính số lượng hạt trong đơn vị thể tích ở các độ sâu khác nhau. Peranh xác định được rằng sự phân bố đó hoàn toàn tương ứng với định luật giảm nồng độ của chất khí theo chiều cao. Định luật này được rút ra từ lí thuyết động học của chất khí mà cơ sở của nó là thuyết nguyên tử – phân tử.

Tiếp theo đó, Peranh đã xác định được động năng của các hạt này và phát hiện ra rằng nó hoàn toàn trùng với động năng của các phân tử khí, tính dựa trên lí thuyết động học của chất khí ở cùng nhiệt độ.

Hiện nay không những có thể tính được kích thước của các phân tử riêng rẽ và khối lượng tuyệt đối của chúng, mà còn xác định được khoảng cách giữa chúng, và trong một số trường hợp thậm chí còn chụp ảnh được chúng.

§2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN KHỐI LƯỢNG CỦA CÁC CHẤT

Khi cân những bình nút kín đựng bột kim loại trước và sau khi nung, M.V. Lomonoxop nhận thấy rằng khối lượng của chúng không bị thay đổi, mặc dù những chuyển hóa hóa học đã xảy ra với kim loại trong bình. Khi áp dụng các phương pháp định lượng nghiên cứu phản ứng hóa học, năm 1748 Lomonoxop đã tìm ra được một trong những định luật quan trọng nhất của tự nhiên, mang tên là định luật bảo toàn khối lượng. Ông trình bày định luật này bằng những lời sau đây : "Tất cả những biến đổi xảy ra trong tự nhiên thực chất là nếu lấy đi bao nhiêu ở vật thể này, thì có bấy nhiêu được thêm vào ở vật thể khác. Như vậy, nếu ở đây giảm đi bao nhiêu vật chất, thì sẽ có từng ấy vật chất tăng lên ở chỗ khác".

Hiện nay **định luật bảo toàn khối lượng** của các chất được phát biểu như sau : *Khối lượng của các chất tham gia phản ứng bằng khối lượng của các chất được tạo thành sau phản ứng.*

Đứng trên quan điểm thuyết nguyên tử - phân tử thì định luật bảo toàn khối lượng của các chất được giải thích rằng trong các phản ứng hóa học số lượng chung của các nguyên tử không bị thay đổi, mà chỉ xảy ra sự sắp xếp lại chúng. Định luật bảo toàn khối lượng của các chất là định luật cơ sở của hóa học. Mọi tính toán dựa theo các phương trình hóa học đều được tiến hành dựa trên định luật này*. Do đó, sự xuất hiện hóa học hiện đại như một khoa học chính xác có liên quan với sự phát minh của định luật này.

Định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng liên quan với định luật bảo toàn khối lượng của Lomonoxop :

---

* Trong thế giới vi mô định luật này không được tuân theo : tổng khối lượng các hạt trước và sau phản ứng không bằng nhau. Các tính toán đối với phản ứng hạt nhân dựa trên định luật về mối liên hệ tương hỗ giữa khối lượng và năng lượng.

Năng lượng không tự sinh ra và cũng không tự mất đi, nó chỉ chuyển từ dạng này sang dạng khác với giá trị tương đương.

Ví dụ, khi phân hủy nước, axit, kiềm hoặc muối bằng dòng điện, điện năng đã chuyển thành hóa năng. Điều đó cũng thấy khi nạp điện cho acquy. Quá trình ngược lại, khi chuyển hóa năng thành điện năng xảy ra khi acquy phóng điện.

Anhstanh đã chỉ ra rằng, giữa khối lượng m của chất và năng lượng E của nó có liên quan với nhau bởi biểu thức :

$$E = mc^2$$

Ở đây : c là tốc độ ánh sáng trong chân không, bằng 300.000 km/s.

Phương trình này áp dụng cho tất cả các quá trình năng lượng, trong đó có phản ứng hóa học và phản ứng hạt nhân.

Từ kết luận này ta thấy rằng, nếu khối lượng của hệ bị biến đổi thì dẫn đến năng lượng cũng bị biến đổi và ngược lại, sự biến đổi nội năng của hệ luôn luôn kèm theo sự biến đổi khối lượng. Như đã biết, phản ứng hóa học luôn phát ra hoặc hấp thụ năng lượng. Vì vậy, nói một cách khác, khối lượng các chất tham gia phản ứng luôn biến đổi : ở những phản ứng phát nhiệt, khối lượng giảm ; ở những phản ứng thu nhiệt, khối lượng tăng. Tuy nhiên, do giá trị của c^2 quá lớn nên sự biến đổi khối lượng trong các phản ứng hóa học rất nhỏ, bằng những phương pháp thông thường không thể xác định được.

Ví dụ, hãy tính năng lượng ứng với sự biến đổi khối lượng 1 gam :

$$E = 1.10^{-3}.(3.10^8)^2 = 9.10^{13}J.$$

Như vậy, khi khối lượng giảm 1 gam đã thoát ra lượng năng lượng 9.10^{10} kJ. Nếu phản ứng tạo thành 1 mol H_2O từ khí hiđro và oxi làm thoát ra 285,9 kJ, thì sự giảm khối lượng có thể tính như sau :

9.10^{10} kJ ứng với sự giảm khối lượng 1g,

285,9 kJ ứng với sự giảm khối lượng x g

$$x = \frac{285,9 \cdot 1}{9 \cdot 10^{10}} = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ g}.$$

Rõ ràng giá trị $3,2.10^{-9}$g nằm xa giới hạn có thể cân được. Không thể dựa vào đại lượng hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hóa học để đo sự biến đổi khối lượng các chất do phản ứng hóa học gây ra. Vì vậy định luật bảo toàn khối lượng của các chất thực tế đúng cho mọi phản ứng hóa học.

§3. ĐỊNH LUẬT THÀNH PHẦN KHÔNG ĐỔI

Định luật bảo toàn khối lượng của các chất là cơ sở để nghiên cứu thành phần định lượng của các hợp chất hóa học. Nhiều thí nghiệm đã chứng tỏ rằng thành phần định tính và định lượng của các hợp chất khác nhau là không đổi và không phụ thuộc vào phương pháp điều chế chúng.

Ví dụ : 4*g* lưu huỳnh khi kết hợp với 7*g* bột sắt sẽ tạo thành 11*g* sắt sunfua. Khi đó không tạo thành một hợp chất nào khác, còn lưu huỳnh và sắt tham gia hoàn toàn vào phản ứng.

Nếu với 4*g* lưu huỳnh chúng ta lấy 9*g* bột sắt, thì trong trường hợp này vẫn thu được 11*g* sắt sunfua, 2*g* sắt dư không tham gia phản ứng.

Nước tinh khiết (không có tạp chất) dù được điều chế bằng cách tổng hợp từ hiđro và oxi, bằng cách trung hòa kiềm bởi axit hoặc bằng phản ứng hóa học bất kì khác, cũng như nước tự nhiên tinh khiết đều luôn luôn gồm hiđro và oxi với tỉ lệ khối lượng 1 : 8.

Nhà bác học Pháp G.L.Prustơ năm 1799 sau khi tổng kết nhiều tài liệu thực nghiệm về thành phần của các chất khác nhau đã phát biểu **định luật thành phần không đổi**. *Mỗi*

hợp chất hóa học có thành phần định tính và định lượng không đổi, không phụ thuộc vào phương pháp điều chế nó.

Định luật này phù hợp hoàn toàn với thuyết nguyên tử - phân tử. Thật thế, phân tử của một chất gồm một lượng hoàn toàn xác định các nguyên tử có khối lượng không đổi. Vì vậy thành phần khối lượng của các phân tử và do đó cả thành phần khối lượng của chất đều là không đổi, không phụ thuộc vào phương pháp điều chế.

§4. ĐỊNH LUẬT ĐƯƠNG LƯỢNG

Định luật thành phần không đổi cho phép xác định những tỉ lệ khối lượng, ở đó các nguyên tố hóa học khác nhau kết hợp với nhau. Đanton đã đưa vào khoa học khái niệm về khối lượng kết hợp của nguyên tố, về sau được gọi là *đương lượng*. *Đương lượng hóa học của nguyên tố là khối lượng của nó kết hợp với một đơn vị* (chính xác hơn, với 1,008) *khối lượng của hiđro hoặc với 8 đơn vị khối lượng của oxi, hoặc thay thế các lượng đó trong các hợp chất của chúng*. Từ các dữ kiện thực nghiệm thấy rằng 1 phần khối lượng (*p.k.l*) hiđro tương đương với 8 *p.k.l.* oxi, hoặc 16 *p.k.l.* lưu huỳnh, hoặc 9 *p.k.l.* nhôm, hoặc 35,5 *p.k.l.* clo v.v.

Cuối thế kỉ XVIII một định luật rất quan trọng đối với hóa học đã được tìm ra, đó là định luật đương lượng. *Các chất tham gia phản ứng hóa học theo khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.*

Để xác định đương lượng *Đ* của nguyên tố cần phải biết thành phần khối lượng của hợp chất của nó với một nguyên tố khác có đương lượng đã biết.

Ví dụ. Xác định $Đ_{Ca}$, biết rằng khi đốt cháy 0,5*g* canxi thì được 0,7*g* canxi oxit. Từ điều kiện đã nêu thấy rằng trong 0,7*g* canxi oxit có 0,5*g* canxi. Do đó, trong lượng canxi oxit đó có 0,7*g* - 0,5*g* = 0,2*g* oxi. Chúng ta lập tỉ lệ thức :

$$0,5 : 0,2 = Đ_{Ca} : Đ_{O}$$

Biết $Đ_{O}$ bằng 8, chúng ta có thể viết :

$$Đ_{Ca} = \frac{0,5 . 8}{0,2} = 20.$$

Ví dụ. Xác định $Đ_{Al}$, biết rằng nhôm clorua chứa 20,2% nhôm, còn $Đ_{Cl}$ bằng 35,5.

Chúng ta lập tỉ lệ thức :

$$20,2 : (100 - 20,2) = Đ_{Al} : 35,5.$$

từ đó

$$Đ_{Al} = \frac{20,2 . 35,5}{79,8} = 9.$$

Nếu nguyên tố tạo được với nguyên tố khác một số hợp chất, thì những đương lượng của nó trong các hợp chất này sẽ khác nhau. Ví dụ lưu huỳnh với oxi tạo thành lưu huỳnh đioxit SO_2 và lưu huỳnh trioxit SO_3. Ở hợp chất thứ nhất cứ 8 *p.k.l.* oxi ứng với 8 p.k.l. lưu huỳnh. Do đó trong lưu huỳnh đioxit $Đ_s = 8$, còn trong lưu huỳnh trioxit $Đ_s = 5,3$.

Định luật đương lượng hoàn toàn phù hợp với các khái niệm nguyên tử - phân tử về cấu trúc của chất. Thật vậy, một nguyên tử của nguyên tố này có khả năng kết hợp với một số xác định nguyên tử của nguyên tố khác, vì vậy những tỉ lệ khối lượng của các nguyên tố tham gia phản ứng cũng hoàn toàn được xác định.

Một đặc trưng quan trọng của nguyên tố hóa học là *hóa trị* của nó. *Hóa trị là tính chất của các nguyên tử của một nguyên tố kết hợp hoặc thay thế một số xác định các nguyên tử của nguyên tố khác trong hợp chất*. Người ta quy ước lấy hóa trị của nguyên tử hiđro, mà trong mọi hợp chất nó bằng một, làm đơn vị hóa trị. Hóa trị của nguyên tố chỉ được biểu diễn bằng số nguyên. Tương tự như đương lượng hóa học, đối với các

nguyên tố natri, kali, canxi, nhôm, oxi nó không đổi ; đối với các nguyên tố khác (cacbon, lưu huỳnh, sắt) nó thay đổi.

Hóa trị, đương lượng và khối lượng nguyên tử của nguyên tố có liên quan với nhau bằng hệ thức :

hóa trị.đương lượng = khối lượng nguyên tử

$$(H.Đ = A).$$

Từ phương trình này thấy rằng có thể tính đương lượng của nguyên tố bằng cách chia khối lượng nguyên tử của nguyên tố cho hóa trị của nó.

$$Đ = \frac{A}{H}.$$

Ví dụ. Đương lượng của lưu huỳnh trong H_2S và SO_2 tương ứng bằng

$$\frac{32}{2} = 16 \text{ và } \frac{32}{4} = 8.$$

Khái niệm về đương lượng được mở rộng cả đối với các hợp chất. *Đương lượng hóa học của hợp chất là khối lượng của nó tương tác vừa đủ với một đương lượng của chất khác bất kì trong phản ứng.*

Khi giải các bài toán để tìm đương lượng cần chú ý các điểm sau đây :

a) Đương lượng của bazơ bằng tổng các đương lượng của kim loại và của nhóm hiđroxyl.

b) Đương lượng của axit bằng tổng các đương lượng của hiđro và của gốc axit.

c) Đương lượng của oxit bằng tổng các đương lượng của oxi và của nguyên tố nằm trong thành phần của oxit.

d) Đương lượng của muối bằng tổng các đương lượng của kim loại và của gốc axit.

Để tính đương lượng hóa học của axit cần chia khối lượng phân tử của nó cho bậc của axit ; bậc của axit trong phản ứng

đang xét được xác định bằng số nguyên tử hiđro được thay thế bởi kim loại.

Ví dụ. Axit orthophotphoric H_3PO_4 có thể xem như là axit một, hai hoặc ba bậc, tùy thuộc vào các điều kiện tiến hành phản ứng.

Ở phản ứng $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ một phân tử axit phản ứng với một phân tử natri hiđroxit. Trong trường hợp này đương lượng của axit orthophotphoric bằng khối lượng phân tử của nó :

$$Đ_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{1} = \frac{98}{1} = 98 .$$

Ở phản ứng $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ một phân tử axit orthophotphoric tương tác với hai phân tử natri hiđroxit, vì vậy đương lượng của nó được xác định theo công thức :

$$Đ_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49.$$

Ở phản ứng $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$, axit orthophotphoric thể hiện là axit ba bậc khi phản ứng với ba phân tử natri hiđroxit. Ở phản ứng đó axit tương ứng với ba đương lượng hiđro, hoặc chính xác hơn, với ba đương lượng NaOH, vì vậy ở phản ứng này đương lượng của axit bằng khối lượng phân tử của nó chia cho ba :

$$Đ_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,7 .$$

Để tính đương lượng hóa học của bazơ cần chia khối lượng phân tử của nó cho bậc của bazơ ; bậc này được xác định bằng số nhóm hiđroxyl tham gia phản ứng.

Ví dụ. Đương lượng hóa học của natri hiđroxit bằng khối lượng phân tử của nó :

$$Đ_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40.$$

còn đương lượng của canxi hiđroxit bằng khối lượng phân tử của nó chia cho hai :

$$Đ_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37.$$

Để tính đương lượng của muối cần chia khối lượng phân tử của nó cho tích số số nguyên tử kim loại trong phân tử muối và hóa trị của kim loại (hoặc chia cho tích số số gốc axit và hóa trị của gốc axit).

Ví dụ. Đương lượng hóa học của natri nitrat bằng khối lượng phân tử của nó :

$$Đ_{NaNO_3} = \frac{85}{1 . 1} = 85.$$

còn đương lượng của crom sunfat bằng khối lượng phân tử của nó chia cho sáu :

$$Đ_{Cr_2(SO_4)_3} = \frac{392,2}{2 . 3} = 65,4 .$$

Từ các ví dụ đã nêu chúng ta thấy rằng trong trường hợp chung đương lượng của hợp chất không phải là một đại lượng không đổi, mà phụ thuộc vào phản ứng hóa học mà hợp chất đó tham gia.

§5. ĐỊNH LUẬT TỈ LỆ BỘI

Người ta biết có những trường hợp hai nguyên tố khi kết hợp với nhau theo các tỉ lệ khối lượng khác nhau. Chẳng hạn, cacbon và oxi tạo thành hai hợp chất có thành phần khối lượng sau đây : cacbon oxit CO-3 *p.k.l.* cacbon và 4 *p.k.l.* oxi, cacbon đioxit CO_2 - 3 *p.k.l.* cacbon và 8 *p.k.l.* oxi.

Trong những hợp chất này *các* phần khối lượng oxi kết hợp với *cùng một* phần khối lượng cacbon (3 p.k.l.) tuân theo tỉ lệ 4 : 8 hoặc 1 : 2.

Khi chú ý đến các dữ kiện về thành phần định lượng của các hợp chất khác nhau tạo thành bởi hai nguyên tố và khi xuất phát từ các khái niệm về nguyên tử, nhà hóa học Anh Đanton năm 1803 đã phát biểu **định luật tỉ lệ bội**. *Nếu hai nguyên tố tạo thành với nhau một số hợp chất, thì những khối lượng của nguyên tố này kết hợp với cùng một khối lượng của nguyên tố kia sẽ tỉ lệ với nhau như tỉ lệ giữa những số nguyên đơn giản.*

Các nguyên tố đi vào các hợp chất theo những lượng xác định, điều này là một bằng chứng nữa xác nhận sự áp dụng có kết quả thuyết nguyên tử để giải thích bản chất của các quá trình hóa học.

Nhưng các khái niệm về nguyên tử tự bản thân chúng không thể giải thích được một số dữ kiện, ví dụ giải thích các tỉ lệ định lượng khi xảy ra phản ứng hóa học giữa các chất khí.

Nhà bác học Pháp J.Gay Luysăc khi nghiên cứu phản ứng giữa các chất khí đã chú ý đến tỉ lệ thể tích của các khí tham gia phản ứng và các sản phẩm khí của phản ứng. Ông xác nhận rằng 1*l* clo phản ứng hoàn toàn với 1*l* hiđro, tạo thành 2*l* hiđro clorua ; hoặc 1*l* oxi tương tác vừa đủ với 2*l* hiđro và khi đó thu được 2*l* hơi nước. Các dữ kiện thực nghiệm này của Gay Luysăc đã được tổng quát hóa bằng **định luật tỉ lệ thể tích**. *Thể tích của các chất khí phản ứng tỉ lệ với nhau và tỉ lệ với thể tích của các sản phẩm khí được tạo thành như tỉ lệ giữa những số nguyên đơn giản.*

Để giải thích định luật này ông giả thiết rằng những thể tích bằng nhau của các khí đơn giản, ví dụ oxi, hiđro, clo, ở cùng điều kiện chứa một số nguyên tử như nhau. Nhưng nhiều dữ kiện thực nghiệm mâu thuẫn với giả thiết này. Rõ ràng là không thể chỉ giải thích định luật tỉ lệ thể tích Gay Luysăc dựa trên các khái niệm nguyên tử.

§6. ĐỊNH LUẬT AVOGAĐRO

Nhà vật lí A.Avogađro đã đưa một bổ sung rất quan trọng vào thuyết nguyên tử. Ông đưa ra khái niệm phân tử, đó là tiểu phân nhỏ nhất của chất có khả năng tồn tại độc lập. Avogađro sử dụng khái niệm phân tử để giải thích các tỉ lệ thể tích đơn giản giữa các chất khi phản ứng. Năm 1811 ông nêu ra giả thuyết sau đây : *Những thể tích bằng nhau của các chất khí khác nhau ở cùng điều kiện (áp suất và nhiệt độ) đều chứa một số như nhau các phân tử.*

Avogađro thừa nhận rằng phân tử của các khí đơn giản gồm hai nguyên tử : O_2, H_2, Cl_2, N_2. Với giả thiết này có thể biểu diễn phản ứng giữa hiđro và clo tạo thành hiđro clorua bằng phương trình $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, từ đó thấy rằng một phân tử hiđro và một phân tử clo tạo thành hai phân tử hiđro clorua. Do đó, thể tích chiếm bởi hiđro clorua phải lớn gấp đôi thể tích của hiđro hoặc của clo tham gia phản ứng. Theo phương trình trên, thì thể tích tổng cộng của các khí ban đầu phải bằng thể tích của hiđro clorua được tạo thành.

Giả thuyết của Avogađro được một số lớn dữ kiện thực nghiệm xác nhận và đã đi vào khoa học với tên gọi là **định luật Avogađro**.

§7. NHỮNG KHÁI NIỆM HÓA HỌC CƠ BẢN

Giữa thế kỉ XIX thuyết nguyên tử - phân tử đã được hoàn toàn thừa nhận. Tại hội nghị quốc tế các nhà hóa học ở Cacrue năm 1860 đã công nhận những định nghĩa chính xác về khái niệm nguyên tử và phân tử.

Phân tử là tiểu phân nhỏ nhất của chất, có khả năng tồn tại độc lập và có những tính chất hóa học của chất đó. Có thể nói về tính chất hóa học của chất, về đa số các tính chất vật

lí (nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy v.v...) được gây ra bởi tổ hợp một số lớn phân tử.

Nguyên tử là tiểu phân nhỏ nhất của nguyên tố hóa học, có trong thành phần của phân tử đơn chất và hợp chất.

Theo quan điểm thuyết nguyên tử thì *nguyên tố hóa học* là dạng nguyên tử có một tổ hợp xác định các tính chất. Kết quả của sự kết hợp các nguyên tử cùng kiểu là tạo thành *đơn chất*, do đó đơn chất là dạng tồn tại của nguyên tố ở trạng thái tự do. Kết hợp các nguyên tử khác nhau cho chúng ta hợp chất.

Nhiều nguyên tố hóa học tạo thành không phải một, mà một số đơn chất. Hiện tượng này được gọi là *sự thù hình*, còn mỗi đơn chất được gọi là *dạng thù hình của nguyên tố đó.*

Sự tồn tại các dạng thù hình có liên quan với cấu trúc tinh thể không đồng nhất của các đơn chất, hoặc với sự khác nhau về số nguyên tử đi vào thành phần phân tử của từng dạng thù hình riêng rẽ.

Sự thù hình được thấy ở cacbon, oxi, lưu huỳnh, photpho và một số nguyên tố khác. Chẳng hạn *grafit* và *kim cương* là các dạng thù hình của nguyên tố hóa học cacbon. Khi đốt cháy mỗi dạng đó thì cacbon đioxit được tạo thành. Đó là bằng chứng xác nhận rằng grafit và kim cương gồm các nguyên tử như nhau, các nguyên tử của nguyên tố cacbon*. Đối với lưu huỳnh người ta biết ba dạng thù hình : *dạng tà phương, dạng đơn tà* và *dạng dẻo* (dạng không phải tinh thể) của lưu huỳnh. Các dạng này gồm các nguyên tử của cùng một nguyên tố hóa học là lưu huỳnh. Bằng chứng là khi đốt cháy trong oxi thì chúng đều tạo thành cùng một chất là lưu huỳnh đioxit.

Các dạng thù hình của nguyên tố hóa học khác nhau ở tính chất vật lí và hoạt tính hóa học. Ví dụ, photpho trắng phát sáng trong tối, rất độc, tự bốc cháy trong không khí, dễ tham

---

* Thời gian gần đây đã tìm được dạng thứ ba của cacbon–*cacbin*.

gia phản ứng hóa học với các nguyên tố khác. Ngược lại, photpho đỏ không phát sáng, không độc, không tự bốc cháy trong không khí, tham gia phản ứng hóa học ở nhiệt độ cao hơn so với photpho trắng.

Hiện tượng thù hình phổ biến rộng rãi trong tự nhiên. Hiện nay người ta đã biết trên 400 đơn chất.

§8. KHỐI LƯỢNG NGUYÊN TỬ, KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ

Một trong những đặc tính quan trọng nhất của nguyên tử là khối lượng của nó. Khối lượng tuyệt đối của nguyên tử là đại lượng cực kì nhỏ. Ví dụ, nguyên tử hiđro có khối lượng $1,67.10^{-24}g$. Vì vậy đối với các mục đích thực tế, để thuận tiện hơn, người ta sử dụng đại lượng tương đối, gọi là *khối lượng nguyên tử*. Đại lượng này cho biết khối lượng nguyên tử của nguyên tố đang xét lớn gấp bao nhiêu lần khối lượng nguyên tử của một nguyên tố khác được thừa nhận làm đơn vị.

Để làm đơn vị đo khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử, người ta thừa nhận lấy 1/12 khối lượng nguyên tử của đồng vị cacbon ^{12}C. Đơn vị đo khối lượng này có tên gọi là *đơn vị cacbon* (đ.v.C).

Khối lượng nguyên tử của nguyên tố là khối lượng một nguyên tử của nó biểu thị bằng đơn vị cacbon. Nói cách khác, khối lượng nguyên tử cho biết khối lượng nguyên tử của nguyên tố đang xét lớn hơn bao nhiêu lần 1/12 khối lượng của nguyên tử ^{12}C. Ví dụ, khối lượng nguyên tử của nitơ là 14, nghĩa là nguyên tử của nó nặng hơn nguyên tử cacbon 14/12 lần.

Vì khối lượng phân tử của một chất bất kì gồm khối lượng của các nguyên tử tạo thành nó, nên khối lượng phân tử cũng được biểu thị bằng đơn vị cacbon.

Khối lượng phân tử của chất là khối lượng một phân tử của nó biểu thị bằng đơn vị cacbon. Ví dụ, khối lượng phân tử của lưu huỳnh đioxit bằng 64 đ.v.C. Điều đó có nghĩa là phân tử lưu huỳnh đioxit nặng hơn 64 lần so với 1/12 khối lượng của nguyên tử cacbon.

Trước năm 1961, để đo khối lượng nguyên tử người ta sử dụng đơn vị Oxi (đ.v.O), đơn vị này bằng 1/16 khối lượng của nguyên tử oxi. Hiện nay người ta vẫn thường sử dụng đơn vị oxi*.

Khi chuyển từ đơn vị oxi sang đơn vị cacbon, khối lượng nguyên tử của các nguyên tố hóa học bị thay đổi không quá hai đơn vị của chữ số thập phân sau cùng đã dẫn trong hệ thống tuần hoàn.

Ở các phép tính hóa học thường người ta sử dụng khối lượng nguyên tử được quy tròn, vì vậy về thực hành có thể sử dụng thang cacbon, cũng như thang oxi để đo khối lượng nguyên tử. Nếu không có chỉ dẫn khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử tính theo đơn vị oxi, thì có nghĩa là chúng được biểu diễn bằng đơn vị cacbon.

Khi biết công thức của hợp chất hóa học, có thể xác định khối lượng phân tử của nó, khối lượng phân tử này bằng tổng khối lượng nguyên tử của các nguyên tố nằm trong thành phần phân tử của hợp chất đang xét. Ví dụ, khối lượng phân tử của axit sunfuric H_2SO_4, phân tử của nó gồm hai nguyên tử hiđro

---

Việc đưa thang cacbon khi đo khối lượng nguyên tử thay cho thang oxi có liên quan với sự khác nhau về mẫu chuẩn của thang lí học và thang hóa học của khối lượng nguyên tử. Ở các phép đo phổ khối khối lượng nguyên tử, để làm đơn vị đo người ta sử dụng 1/16 khối lượng của đồng vị ^{16}O và cơ sở của thang hóa học là 1/16 khối lượng trung bình của nguyên tử oxi thiên nhiên, gồm hỗn hợp các đồng vị ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O. Do đó giá trị của một số hằng số tính theo thang lí học và thang hóa học có khác nhau. Ngoài ra, thành phần đồng vị của oxi thiên nhiên cũng thay đổi. Vì vậy đối với các phép tính lí học và hóa học về khối lượng nguyên tử, người ta thừa nhận lấy 1/12 khối lượng của nguyên tử đồng vị cacbon ^{12}C làm đơn vị đo thống nhất.

(khối lượng nguyên tử 1,008), một nguyên tử lưu huỳnh (khối lượng nguyên tử 32,066) và bốn nguyên tử oxi (khối lượng nguyên tử 16,000), bằng : 1,008.2 + 32,066 + 16,000.4 = 98,082 ≈ 98đ.v.C.

Ở các phép tính hóa học ngoài gam ra người ta còn sử dụng đơn vị riêng để tính lượng chất, đó là *mol* và *đương lượng gam (đl/g)*.

Đương lượng gam là lượng chất tính ra gam, về trị số bằng đương lượng của nó. Ví dụ, đương lượng của canxi bằng 20, đương lượng gam của nó bằng 20g ; đương lượng của oxi bằng 8, đương lượng gam của nó bằng 8g.

Mol : *Mol là lượng chất chứa 6,02.10^{23} hạt vi mô* (phân tử, nguyên tử, ion, electron...).

Con số 6,02.10^{23} gọi là *số Avogadro*, kí hiệu là N. Đó là số nguyên tử cacbon chứa trong 12g đồng vị cacbon ^{12}C. Sự xác định chính xác số Avogadro là thành tựu vĩ đại của khoa học.

Để hình dung số Avogadro lớn như thế nào, chúng ta giả thiết có thể đánh dấu tất cả các phân tử nước trong 1mol nước. Nếu rót nước đó xuống biển, đợi đến khi tất cả nước ở các đại dương trộn đều thì sau khi lấy 1 cốc nước ở nơi bất kì, chúng ta sẽ tìm được trong đó khoảng 100 phân tử đã đánh dấu !

Khi sử dụng *khái niệm mol* cần chỉ rõ *mol* của loại hạt nào. Ví dụ, cần phân biệt mol nguyên tử clo (Cl), mol ion clo (Cl^-) và mol phân tử clo (Cl_2).

Khối lượng mol là khối lượng của 1mol chất, tức là khối lượng của 6,02.10^{23} hạt vi mô. Khối lượng mol biểu thị bằng g/mol hay kg/mol. Cần phân biệt khối lượng mol với khối lượng phân tử : về trị số chúng bằng nhau nhưng khác đơn vị đo. Ví dụ, khối lượng mol phân tử Cl_2 bằng 71g, khối lượng phân tử Cl_2 bằng 71 đ.v.C.

Khi nói khối lượng mol cũng cần nói rõ khối lượng mol của loại hạt nào. Ví dụ khối lượng mol *nguyên tử* oxi bằng 16g/mol, khối lượng mol *phân tử oxi* bằng 32g/mol.

Do mol phân tử của tất cả các chất kể cả chất khí đều chứa một số phân tử như nhau, nên có thể rút ra kết luận rằng ở cùng điều kiện, mol phân tử của các khí khác nhau đều chiếm một thể tích như nhau. Kết luận này đã được thực nghiệm xác nhận.

Thể tích chiếm bởi một mol khí ở điều kiện chuẩn (nhiệt độ 0^oC, áp suất $760mmHg$) được gọi là *thể tích mol*. Có thể tính đại lượng thể tích mol, nếu biết khối lượng phân tử của khí và khối lượng của một lít khí đó ở điều kiện chuẩn.

Ví dụ. Khối lượng của $1l$ hiđro ở điều kiện chuẩn bằng $0,09g$. Thể tích chiếm bởi $1mol$ hiđro ($2,016g$) ở điều kiện chuẩn được tìm từ tỉ lệ thức

$0,09g$ chiếm thể tích $1l$

$2,016g$ " " " " xl

$$x = \frac{2,016 \cdot 1}{0,09} = 22,4l \ .$$

Khối lượng của $1l$ oxi ở điều kiện chuẩn bằng $1,429g$. Khối lượng của $1mol$ oxi là 32g, vì vậy thể tích của nó

$$x = \frac{32 \cdot 1}{1,429} = 22,4 \ .$$

Có thể đi đến cùng một kết quả khi tính thể tích mol của các khí khác. Do đó, *mol của các khí khác nhau ở điều kiện chuẩn đều chiếm thể tích 22,4l*.

Khái niệm về thể tích mol của khí cho phép tính dễ dàng khối lượng khí trong một thể tích xác định và ngược lại, tính thể tích chiếm bởi một khối lượng xác định khí ở điều kiện tiêu chuẩn.

Ví dụ có thể tính thể tích chiếm bởi $8g$ lưu huỳnh đioxit ở điều kiện chuẩn theo tỉ lệ thức

$64gSO_2$ chiếm thể tích $22,4l$

$8gSO_2$ " " " xl

$$x = \frac{22,4 \cdot 8}{64} = 2,8l .$$

Chúng ta tính khối lượng lưu huỳnh đioxit chiếm thể tích $7l$ ở điều kiện chuẩn theo tỉ lệ thức

$64g SO_2$ chiếm thể tích $22,4l$

$xg SO_2$ " " " $7l$

$$x = \frac{64 \cdot 7}{22,4} = 20g .$$

Nếu biết được thể tích mol của khí ở điều kiện chuẩn, thì có thể tính được thể tích đương lượng gam của nó. Ví dụ, thể tích đương lượng gam của hiđro ở điều kiện chuẩn được tính từ tỉ lệ thức

1 *mol* hiđro (2g) chiếm thể tích $22,4l$

$1dlg$ " $(1g)$ " " " xl

$$x = \frac{22,4 \cdot 1}{2} = 11,2l.$$

Có thể tính thể tích đương lượng gam của oxi từ tỉ lệ thức :

$1mol$ oxi (32g) chiếm thể tích $22,4l$

$1dlg$ " $(8g)$ " " " xl

$$x = \frac{22,4 \cdot 8}{32} = 5,6l .$$

§9. XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ

Định luật Avogađro mở ra con đường để xác định thực nghiệm khối lượng phân tử của các khí và các chất chuyển sang trạng thái khí mà không bị phân hủy. Chúng ta giả thiết rằng số phân tử trong một thể tích cho trước của các khí đang so sánh là N. Nếu kí hiệu khối lượng của một phân tử khí thứ nhất là m_1, còn khối lượng của một phân tử khí thứ hai là m_2, thì

khối lượng của các thể tích cho trước của khí thứ nhất và của khí thứ hai g_1 và g_2 tương ứng bằng

$$g_1 = m_1.N \text{ và } g_2 = m_2.N$$

Tỉ số khối lượng của một thể tích đã cho của khí này đối với khối lượng của cùng thể tích khí kia được gọi là *tỉ khối* của khí thứ nhất đối với khí thứ hai và kí hiệu bằng chữ D.

$$D = \frac{g_1}{g_2} \text{ hoặc } D = \frac{m_1}{m_2}.$$

Nếu chú ý rằng khối lượng phân tử (M) tỉ lệ với khối lượng của một phân tử (m), thì

$$D = \frac{M_1}{M_2}.$$

Tỉ khối D của khí cho biết khí này nặng hơn khí kia bao nhiêu lần. Nếu biết được tỉ khối D của khí thứ nhất đối với khí thứ hai và khối lượng phân tử M_2 của khí thứ hai, thì có thể tính được khối lượng phân tử M_1 của khí thứ nhất.

Tỉ khối của khí thường được xác định theo hiđro hoặc theo không khí, với những kí hiệu tương ứng là D_{H_2}. D_{H_2} hoặc D_{kk}. Nếu biết được tỉ khối của khí đối với hiđro, thì $M_1 = M_{H_2} . D_{H_2}$, và vì khối lượng phân tử của hiđro quy tròn bằng hai, nên $M_1 = 2D_{H_2}$.

Nếu biết được tỉ khối của khí đối với không khí, khối lượng phân tử trung bình của không khí bằng 29, thì khối lượng phân tử cần tìm của khí $M_1 = 29D_{kk}$.

Ví dụ : Tính khối lượng phân tử của cacbon đioxit tỉ khối của nó theo hiđro bằng 22.

$$M_{CO_2} = 2 . 22 = 44.$$

Ví dụ : Tính khối lượng phân tử của lưu huỳnh đioxit, nếu tỉ khối của nó theo không khí là 2,21.

$$M_{SO_2} = 29 . 2,21 = 64,09 .$$

Để xác định khối lượng phân tử của khí còn có thể sử dụng khái niệm về thể tích mol của nó. Mol của một khí bất kì ở điều kiện chuẩn chiếm thể tích 22,4*l*. Do đó, nếu biết được khối lượng (m) của một thể tích (V) nào đó của khí ở điều kiện chuẩn, thì có thể tính khối lượng phân tử (M) của nó từ tỉ lệ thức

V *l* khí có khối lượng *mg*

22,4*l* " " *xg*

$$x = \frac{22,4\,m}{V} g ,$$

$$M = x$$

Ví dụ : Tính khối lượng phân tử của propan, biết 2,8*l* propan ở điều kiện chuẩn có khối lượng 5,5*g*.

2,8*l* propan có khối lượng 5,5*g*

22,4*l* " " " *xg*

$$x = \frac{22,4 . 5,5}{2,8} = 44\,g .$$

Mol propan nặng 44*g*, do đó khối lượng phân tử của nó $M = 44$.

Nếu biết khối lượng phân tử của khí, thì có thể tính được tỉ khối của nó theo hiđro, theo không khí, hoặc nói chung đối với bất kì khí nào có khối lượng phân tử đã biết.

Ví dụ : Tính tỉ khối theo hiđro của metan CH_4, biết khối lượng phân tử của nó bằng 16.

$$D_{H_2} = \frac{M_{CH_4}}{M_{H_2}} = \frac{16}{2} = 8 .$$

Ví dụ : Tìm tỉ khối theo không khí của lưu huỳnh đioxit SO_2, biết khối lượng phân tử của nó bằng 64.

$$D_{kk} = \frac{M_{SO_2}}{29} = \frac{64}{29} = 2{,}21 .$$

Nếu nhiệt độ và áp suất của khí khác với nhiệt độ và áp suất chuẩn, thì nên tính khối lượng phân tử theo *phương trình Claperon - Medeleep*, phương trình này liên hệ thể tích khí, khối lượng của nó, khối lượng phân tử, áp suất và nhiệt độ :

$$P . V = \frac{m}{M} R . T \text{ , từ đó } M = \frac{m . R . T}{P . V} .$$

P - áp suất của khí ; V - thể tích của khí ; m - khối lượng khí tính bằng gam ; M - khối lượng mol của nó ; R - hằng số khí vạn năng ; T - nhiệt độ tuyệt đối tính bằng độ.

Giá trị của hằng số vạn năng R phụ thuộc vào chỗ áp suất và thể tích được đo theo đơn vị nào.

Nếu đo thể tích bằng *lít*, áp suất bằng *atmotphe*, thì $R = 0{,}082 l.atm$ *(mol. độ)*. Nếu đo thể tích khí bằng *mililit*, còn áp suất bằng *milimet thủy ngân*, thì $R = 62400$ *ml.mmHg/(mol.độ)*.

Ví dụ : Tính khối lượng phân tử của axeton, nếu 500*ml* hơi axeton ở 87°C và áp suất 720*mmHg* có khối lượng 0,93*g*.

$$M = \frac{m . R . T}{P . V} = \frac{0{,}93 . 62400 . 360}{720 . 500} = 58 g .$$

Khối lượng phân tử gam của axeton bằng 58*g*, do đó khối lượng phân tử của nó bằng 58 đ.v.c.

Ví dụ : Tìm khối lượng phân tử của brom, nếu 100*g* brom ở 87°C tạo được áp suất 4,1*atm* khi nó ở trong bình dung tích 4,5*l*.

$$M = \frac{100 . 0{,}082 . 360}{4{,}1 . 4{,}5} = 160 g .$$

Khối lượng phân tử của brom bằng 160.

§10. CÔNG THỨC HÓA HỌC

Để kí hiệu thành phần của phân tử đơn chất và hợp chất người ta sử dụng công thức hóa học. Tất cả các phân tử của một chất đều giống nhau, vì vậy công thức hóa học biểu diễn thành phần không những của một phân tử riêng rẽ, mà là của toàn bộ hợp chất hóa học. *Công thức hóa học của chất cho biết chất đó gồm những nguyên tố nào và có bao nhiêu nguyên tử của mỗi nguyên tố cấu tạo nên phân tử của nó.*

Công thức hóa học cho phép tính khối lượng phân tử của chất, cũng như cho phép tính tỉ số khối lượng và tỉ số phần trăm của các nguyên tố tham gia vào thành phần của nó.

Ví dụ : Tính thành phần phần trăm của natri sunfat. Khối lượng phân tử $M_{Na_2SO_4} = 2.23 + 32 + 4 . 16 = 142$. Do đó, hàm lượng natri bằng 32,38% $\left(\frac{46}{142} . 100\right)$; hàm lượng lưu huỳnh bằng 22,54% $\left(\frac{32}{142} . 100\right)$; hàm lượng oxi bằng 45,08% $\left(\frac{64}{142} . 100\right)$.

Nếu biết hàm lượng phần trăm của mỗi nguyên tố cấu tạo nên chất đó, thì có thể lập được công thức của nó.

Ví dụ : Chúng ta hãy suy ra công thức của hiđrocacbon chứa 80% cacbon và 20% hiđro. Tỉ khối của hiđrocacbon theo hiđro bằng 15.

Giả thiết rằng phân tử của hiđrocacbon đó có x nguyên tử cacbon và y nguyên tử hiđro, nghĩa là hiđrocacbon có công thức C_xH_y. Trong hợp chất này khối lượng của cacbon là $12x$, còn khối lượng của hiđro là $1y$. Rõ ràng tỉ lệ các khối lượng cacbon và hiđro bằng tỉ lệ hàm lượng phần trăm của các nguyên tố đó trong hiđrocacbon :

$$12x : y = 80 : 20,$$
$$x : y = 1 : 3.$$

Từ đó thấy ràng trong hiđrocacbon cần tìm số nguyên tử hiđro lớn gấp ba lần số nguyên tử cacbon. Ứng với điều kiện này là dãy hợp chất :

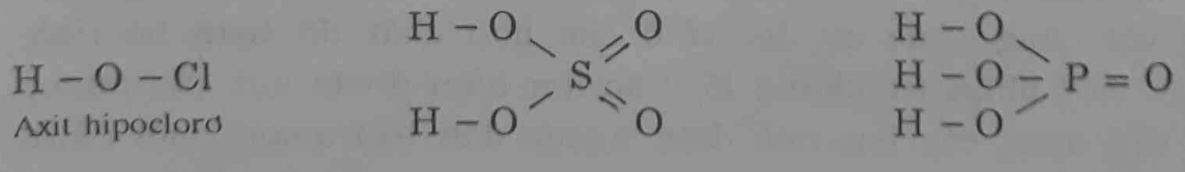
$$CH_3,\ C_3H_6,\ C_3H_9,\ \text{v.v.}$$

Công thức hóa học trong đó tỉ lệ số nguyên tử tương ứng với số nguyên nhỏ nhất được gọi là *công thức đơn giản nhất*. Do đó CH_3 là công thức đơn giản nhất của hiđrocacbon cần tìm.

Để tìm công thức hóa học thực của hợp chất cần biết khối lượng phân tử của nó. Theo điều kiện của bài toán, tỉ khối của hiđrocacbon theo hiđro bằng 15. Do đó, theo phương trình $M = 2D_{H_2}$ khối lượng phân tử của nó bằng 2.15 = 30. Sau khi chia khối lượng phân tử của hiđrocacbon cho khối lượng phân tử ứng với công thức đơn giản nhất, chúng ta tìm được số 2. Công thức thực của hiđrocacbon là C_2H_6.

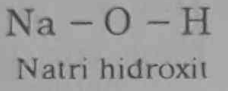
Thường thường muốn rõ ràng hơn người ta biểu diễn các hợp chất hóa học theo sơ đồ, bằng cách chỉ rõ thứ tự các nguyên tử kết hợp với nhau trong phân tử của chất. Khi đó kí hiệu của mỗi nguyên tố có thêm một số vạch bằng hóa trị của nguyên tố trong hợp chất ấy. Khi biểu diễn theo sơ đồ một hợp chất nào đấy cần chú ý sao cho tất cả các đơn vị hóa trị của những nguyên tử trong phân tử của hợp chất đó đều bão hòa lẫn nhau.

Khi biểu diễn sơ đồ phân tử của các oxiaxit cần nhớ ràng các nguyên tử hiđro có khả năng bị thế bởi kim loại luôn luôn kết hợp với nguyên tố tạo axit qua nguyên tử oxi :

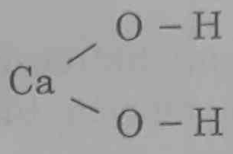


Axit hipoclorơ — Axit sunfuric — Axit orthophotphoric

Trong phân tử của bazơ nhóm hiđroxil OH^- luôn luôn kết hợp với nguyên tử kim loại bằng nguyên tử oxi :

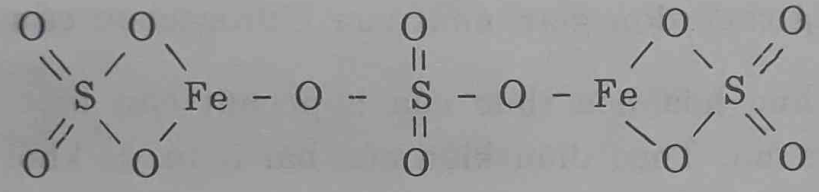


Natri hiđroxit

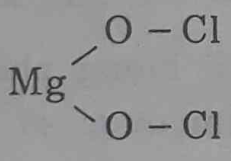


Canxi hiđroxit

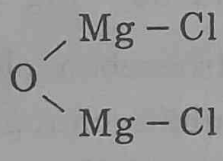
Dưới đây là công thức sơ đồ của sắt (III) sunfat $Fe_2(SO_4)_3$ (*a*), magie hipoclorit $Mg(OCl)_2$ (*b*), magie oxiclorua Mg_2OCl_2 (*c*) và nhôm oxiclorua Al_2OCl_4 (*d*) :



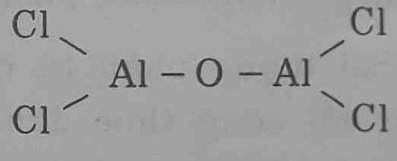
a



b



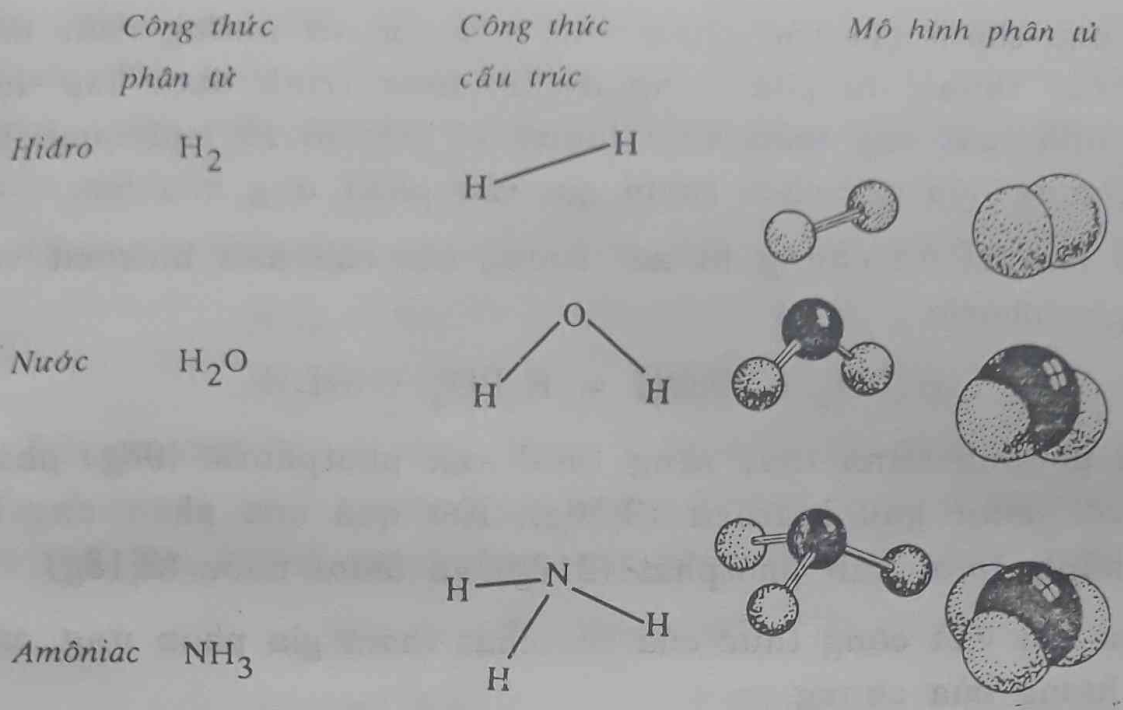
c



d

Nên chú ý rằng sự biểu diễn sơ đồ các công thức không phải luôn luôn phản ánh được sự sắp xếp thực và sự liên kết các nguyên tử trong phân tử của chất. Vì vậy không nên đồng nhất công thức sơ đồ với *công thức cấu trúc*. Sự trùng nhau giữa công thức sơ đồ và công thức cấu trúc được thấy ở các chất có mạng tinh thể kiểu phân tử. Ở những hợp chất này các phân tử nằm ở các nút của mạng tinh thể liên kết với nhau tương đối yếu. Nhiều axit, oxit của các á kim và đa số các hợp chất hữu cơ có mạng tinh thể kiểu phân tử.

Khi viết công thức của các hợp chất với mạng tinh thể kiểu ion - muối, bazơ, oxit của các kim loại - người ta không thỏa mãn với công thức sơ đồ, vì ở các hợp chất đó toàn bộ tinh thể là một phân tử khổng lồ. Các ion nằm ở các nút của mạng tinh thể được các ion tích điện ngược dấu bao quanh một cách đối xứng.



Hình 1. Các cách biểu diễn phân tử

Các công thức cấu trúc thể hiện được trật tự kết hợp các nguyên tử trong phân tử, nhưng không phản ánh được sự sắp xếp không gian thực của chúng. Nhờ mô hình không gian có thể hình dung rõ ràng liên kết giữa các nguyên tử và cách sắp xếp tương hỗ của chúng. *Mô hình trục – quả cầu* biểu diễn các phân tử cho thấy rõ vị trí tương đối của các nguyên tử trong không gian, nhưng các mô hình này không tương ứng với tỉ lệ thực các bán kính nguyên tử và chiều dài của các liên kết hóa học. *Mô hình không gian tỉ lệ* làm bằng những quả cầu cụt (Xtiuart, Brigleb, v.v...) được sử dụng rộng rãi để xác định mức độ gần của những nhóm trong phân tử. Hình 1 đưa ra một số cách biểu diễn phân tử hiđro, nước và amoniac.

§11. PHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC

Sự biểu diễn phản ứng bằng các công thức hóa học được gọi là phương trình hóa học. Phương trình hóa học cho biết những

chất nào tham gia vào phản ứng hóa học và những chất nào được tạo thành do phản ứng ấy. Phương trình được lập dựa trên định luật bảo toàn khối lượng và nó chỉ rõ mối quan hệ định lượng của các chất tham gia vào phản ứng hóa học.

Để làm ví dụ chúng ta xét tương tác của kali hiđroxit với axit photphoric :

$$H_3PO_4 + 3KOH = K_3PO_4 + 3H_2O.$$

Từ phương trình thấy rằng 1*mol* axit photphoric (98*g*) phản ứng với 3*mol* kali hiđroxit (3,56*g*). Kết quả của phản ứng là tạo thành 1*mol* kali photphat (212*g*) và 3*mol* nước (3,18*g*).

Sau khi viết công thức của các chất tham gia phản ứng, các khối lượng của chúng,

$$\begin{array}{ccccc} H_3PO_4 & + & 3KOH & = & K_3PO_4 + 3H_2O \\ 98 & & 168 & & 212 \quad 54 \\ & & 266 & & 266 \end{array}$$

chúng ta thấy rằng khối lượng của các chất tham gia phản ứng bằng khối lượng của các chất được tạo thành do phản ứng. Phương trình phản ứng hóa học cho phép tiến hành các phép tính khác nhau có liên quan với phản ứng đó.

Ví dụ. Xác định lượng gam kali photphat thu được khi trung hòa 42*g* kali hiđroxit bằng axit photphoric.

Theo phương trình hóa học viết ở trên chúng ta lập tỉ lệ thức

168*g* KOH tạo thành 212*g* K_3PO_4

42*g* KOH " " *x*g K_3PO_4

$$x = \frac{42 \cdot 212}{168} = 53g .$$

Trong phương trình phản ứng các hệ số đứng trước các chất khí không những cho biết tỉ lệ khối lượng của các khí phản ứng, mà còn cho biết tỉ lệ thể tích giữa chúng. Điều đó cho phép tính trực tiếp thể tích của các khí tham gia phản ứng

theo phương trình, bỏ qua sự tính toán khối lượng của khí. *Ví dụ*. Khi natri kim loại tương tác với nước thì thoát ra 280*ml* hiđro (điều kiện chuẩn). Hỏi có bao nhiêu gam natri tham gia phản ứng ?

Chúng ta viết phương trình phản ứng natri tương tác với nước :

$$\begin{array}{ccccccc} 2Na & + & 2H_2O & = & 2NaOH & + & H_2 \\ 46 & & 36 & & 80 & & 22,4 \end{array}$$

Từ phương trình thấy rằng 2 nguyên tử gam natri (2,23) đẩy được ra khỏi nước 1*mol* hiđro (22,4*l* ở điều kiện chuẩn). Có thể tìm lượng natri tham gia phản ứng từ tỉ lệ thức :

$$46g \text{ Na đẩy được } 22,4\ l\ H_2$$

$$xg \text{ Na } " \quad " \quad 0,28l\ H_2$$

$$x = \frac{46 \cdot 0,28}{22,4} = 0,575g\ .$$

NHỮNG VÍ DỤ GIẢI CÁC BÀI TOÁN MẪU(*)

Bài toán. Hợp chất của một nguyên tố *X* nào đó với oxi chứa 65,25% nguyên tố đó. Hãy tìm đương lượng D_x của nó.

Giải. Nếu hợp chất oxi của nguyên tố chứa 65,22% nguyên tố, thì phần oxi trong hợp chất đó là :

$$100 - 65,22 = 34,78\%$$

Theo định luật đương lượng thì các chất tham gia phản ứng tỉ lệ với các đương lượng của chúng. Vì vậy tỉ số các khối lượng của oxi và của nguyên tố trong hợp chất đó phải bằng tỉ số các đương lượng của chúng.

Biết đương lượng của oxi bằng 8, có thể viết tỉ lệ thức

$$65,22 : 34,78 = D_x : 8,$$

từ đó :

$$Đ_x = \frac{65,22 \cdot 8}{34,78} = 15.$$

Bài toán. Tính đương lượng của kim loại, biết 1*g* kim loại đó đẩy ra khỏi axit 560 *ml* hiđro đo ở điều kiện chuẩn.

Giải. Có thể xác định đương lượng của kim loại dựa theo lượng hiđro được kim loại đẩy ra, biết rằng thể tích hiđro được đẩy ra bởi một đương lượng gam kim loại ở điều kiện chuẩn là 11200 *ml*.

Từ tỉ lệ thức

1g kim loại đẩy được 560 *ml* hiđro

*x*g " " " " " 11200 *ml* hiđro

chúng ta tìm được

$$x = \frac{1 \cdot 11200}{560} = 20g .$$

Do đó đương lượng của kim loại bằng 20.

Bài toán. Xác định đương lượng của kim loại, biết 7,1g oxit của nó cho 15,1g sunfat của kim loại đó.

Giải. Vì đương lượng của hợp chất bằng tổng đương lượng của các nguyên tử tạo thành nó, cho nên đương lượng của oxit kim loại bằng tổng các đương lượng của kim loại $Đ_M$ và của oxi $Đ_o$: $Đ_{oxit} = Đ_M + Đ_o$ hoặc $Đ_{oxit} = Đ_M + 8$ (đương lượng của oxi bằng 8).

Đương lượng của sunfat kim loại ($Đ_{sunfat}$) bằng tổng các đương lượng của kim loại $Đ_M$ và của gốc axit $Đ_{SO_4^{2-}}$:

(*) Khi giải các bài toán đưa ra trong cuốn sổ tay này, chúng ta lấy các giá trị được quy tròn đối với khối lượng nguyên tử của các nguyên tố.

Nếu trong bài toán không ghi rõ áp suất và nhiệt độ, thì lấy áp suất bằng 1*atm*, còn nhiệt độ bằng 0^oC.

$$Đ_{sunfat} = Đ_M + Đ_{SO_4^{2-}}.$$

Đương lượng của gốc axit SO_4^{2-} bằng khối lượng của nó chia cho hai, tức là bằng 48. Vì vậy :

$$Đ_{sunfat} = Đ_M + 48 .$$

Dựa trên định luật đương lượng chúng ta lập tỉ lệ thức

$$7,1 : 15,1 = (Đ_M + 8) : (Đ_M + 48),$$

từ đó

$$Đ_M = 27,5.$$

Bài toán. Tính khối lượng phân tử của chất khí biết 800 *ml* chất khí đó ở 17°C và 780*mmHg* có khối lượng 2*g*.

Giải. Từ phương trình Claperon - Menđeleep chúng ta có

$$M = \frac{m \,.\, R \,.\, T}{P \,.\, V}$$

Vì thể tích của khí được cho bằng mililit, khối lượng bằng gam, còn áp suất bằng milimet thủy ngân, nên chúng ta sử dụng hằng số khí vạn năng R bằng 62400*ml.mmHg/(mol. độ)*. Sau khi thay vào phương trình Claperon - Menđeleep các đại lượng đã cho, chúng ta thu được :

$$M = \frac{m \,.\, R \,.\, T}{P \,.\, V} = \frac{2 \,.\, 62400 \,.\, (273 + 17)}{780 \,.\, 800} = 58g.$$

Do đó, khối lượng phân tử của chất khí bằng 58.

Bài toán. Xác định thể tích của 320*g* lưu huỳnh đioxit ở áp suất 4,1*atm* và nhiệt độ 27°C.

Giải. Từ phương trình Claperon - Menđeleep chúng ta tìm

$$V = \frac{m \,.\, R \,.\, T}{m \,.\, P} .$$

Vì áp suất của khí được biểu diễn bằng *atmotphe*, nên chúng ta sử dụng giá trị R bằng 0,082*l.atm/(mol.độ)*.

Sau khi thay các đại lượng đã cho vào biểu thức đối với thể tích, chúng ta thu được

$$V = \frac{320 \cdot 0{,}082 \cdot (273 + 27)}{64 \cdot 4{,}1} = 30\,l\ .$$

Bài toán. Xác định khối lượng pentan (C_5H_{12}) chứa trong bình dung tích $50l$ dưới áp suất $16{,}4atm$ ở nhiệt độ 87^oC.

Giải. Từ phương trình Claperon – Menđeleep

$$m = \frac{M \cdot P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(12 \cdot 5 + 1 \cdot 12) \cdot 16{,}4 \cdot 50}{0{,}082 \cdot (273 + 87)} =$$

$$= \frac{72 \cdot 16{,}4 \cdot 50}{0{,}082 \cdot 360} = 2000g\ .$$

Khối lượng pentan bằng $2kg$.

Bài toán. Xác định áp suất của $5kg$ nitơ trong bình dung tích $40l$ ở nhiệt độ 7^oC.

Giải. Có thể tính áp suất của khí theo phương trình Claperon – Menđeleep khi chú ý rằng khối lượng phân tử của nitơ bằng 28 :

$$P = \frac{m \cdot R \cdot T}{V \cdot M} = \frac{5000 \cdot 0{,}082(273 + 7)}{40 \cdot (2 \cdot 14)} = 102{,}5atm.$$

Bài toán. Xác định nhiệt độ của cacbon monooxit, ở đó khối lượng của $1l$ nó ở áp suất chuẩn là $1g$.

Giải. Chúng ta xác định nhiệt độ cần tìm theo thang tuyệt đối từ phương trình Claperon – Menđeleep

$$T = \frac{M \cdot P \cdot V}{m \cdot R} = \frac{(12 + 16) \cdot 1 \cdot 1}{1 \cdot 0{,}082} = 341{,}5K.$$

Theo thang Xensiut nhiệt độ đó là

$$341{,}5 - 273 = 68{,}5^oC.$$

Bài toán. Khi hòa tan $10g$ hợp kim kẽm và magie trong axit sunfuric thì thoát ra $5{,}2l$ hiđro đo ở 26^oC và áp suất $920\ mmHg$. Xác định thành phần phần trăm của hợp kim.

Giải. *Cách thứ nhất.* Sử dụng phương trình Claperon - Menđeleep, chúng ta xác định được khối lượng của hiđro thoát ra :

$$m = \frac{M \cdot P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot 920 \cdot (5{,}2 \cdot 1000)}{62400 \cdot (273 + 26)} = 0{,}51\,g$$

Tương tác của kẽm với axit sunfuric xảy ra theo phương trình :

$$\underset{65,4}{Zn} + H_2SO_4 = ZnSO_4 + \underset{2}{H_2}.$$

Chúng ta kí hiệu lượng gam kẽm trong hợp kim là x, lúc đó lượng gam magie trong hợp kim sẽ bằng $10 - x$.

Từ phương trình thấy rằng 65,4g kẽm đẩy được 2 g hiđro. Lượng hiđro được tạo thành do tương tác của $x g$ kẽm với axit được tìm từ tỉ lệ thức

65,4g Zn đẩy được 2g hiđro
$x g$ Zn " " $a g$ hiđro

$$a = \frac{2 \cdot x}{65{,}4}\,g.$$

Magie tương tác với axit cũng cho hiđro thoát ra

$$\underset{24,3}{Mg} + H_2SO_4 = MgSO_4 + \underset{2}{H_2}.$$

Chúng ta tìm lượng hiđro được đẩy ra khỏi axit bởi $(10 - x)g$ magie từ tỉ lệ thức

24,3g Mg đẩy được 2g hiđro
$(10 - x)g$ Mg " " bg "

$$b = \frac{2 \cdot (10 - x)}{24{,}3}\,g.$$

Lượng tổng cộng hiđro thu được nhờ phản ứng

$$a + b = 0{,}51g$$

hoặc

$$\frac{2 \cdot x}{65{,}4} + \frac{2 \cdot (10 - x)}{24{,}3} = 0{,}51g.$$

từ đó $x = 6g$, $10 - x = 4g$

Do đó, hợp kim chứa 60% Zn và 40% Mg.

Cách thứ hai.

Sử dụng phương trình gộp các định luật khí của Bôi - Mariôt và Gay Luysăc :

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_o \cdot V_o}{T_o}$$

Chúng ta xác định thể tích chiếm bởi hiđro thoát ra do phản ứng ở điều kiện chuẩn :

$$V_o = \frac{P \cdot V \cdot T_o}{P_o \cdot T} = \frac{920 \cdot 5{,}2 \cdot 273}{760 \cdot 299} = 5{,}75l.$$

Từ phương trình phản ứng kẽm và magie tương tác với axit chúng ta lập tỉ lệ thức

65,4g Zn đẩy được 22,4l hiđro

$x g$ Zn " " $a l$ "

24,3g Mg đẩy được 22,4l hiđro

$(10 - x)g$ Mg " " bl "

Từ đó

$$a = \frac{22{,}4 \cdot x}{65{,}4} \quad ; \quad b = \frac{22{,}4 \cdot (10 - x)}{24{,}3}$$

và vì a + b = 5,75l, cho nên

$$\frac{22{,}4 \cdot x}{65{,}4} + \frac{22{,}4 \cdot (10 - x)}{24{,}3} = 5{,}75l$$

Giải phương trình này chúng ta tìm được :

$$x = 6g \; ; \; 10 - x = 4g$$

Bài toán. Khi chế hóa một lượng nào đó hợp kim nhôm và canxi với natri hiđroxit, thì thoát ra 11,2l hiđro. Khi cho cùng

một lượng hợp kim như thế tương tác với axit clohyđric, thì thoát ra 14l hiđro. Xác định thành phần của hợp kim.

Giải. Khi chế hóa hợp kim với natri hiđroxit thì chỉ có nhôm tham gia phản ứng, vì oxit của nó có tính lưỡng tính

$$2Al + 6NaOH = 2Na_3AlO_3 + 3H_2.$$

$$2.27 \qquad\qquad 3.22,4$$

Dựa trên phương trình này chúng ta lập tỉ lệ thức

54g Al đẩy được 67,2l hiđro.

$x g$ Al " " 11,2l "

$$x = \frac{54 . 11,2}{67,2} = 9\,g.$$

Khi hợp kim tương tác với axit clohiđric, thì nhôm cũng như canxi đều tham gia phản ứng :

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2$$

$$40 \qquad\qquad 22,4$$

Khi đó nhôm đẩy được 11,2l hiđro, do đó canxi đẩy được

14 - 11,2 = 2,8l hiđro

Từ tỉ lệ thức :

40g Ca đẩy được 22,4l hiđro

yg Ca " " 2,8l "

chúng ta tìm được :

$$y = \frac{40 . 2,8}{22,4} = 5\,g.$$

Hợp kim chứa 9g nhôm và 5g canxi.

Bài toán. Thêm vào 100ml oxi vào 50ml hỗn hợp metan và nitơ. Do oxi được thêm vào, nên sau khi đốt metan thì thể tích của hỗn hợp là 78ml. Xác định thành phần thể tích của hỗn hợp khí ban đầu.

Giải. Quá trình đốt metan xảy ra theo phương trình :

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Thể tích của hỗn hợp khí khi phản ứng giảm đi

$$150 - 78 = 72\ ml.$$

Từ phương trình phản ứng thấy rằng thể tích cacbon đioxit được tạo thành bằng thể tích của metan tham gia phản ứng. Do đó sự giảm thể tích của hỗn hợp khi xảy ra do $72ml$ oxi tham gia phản ứng. Từ phương trình còn thấy rằng thể tích metan nhỏ gấp hai lần thể tích của oxi tham gia phản ứng. Điều đó có nghĩa là $72ml$ oxi đã phản ứng với 36 ml metan trong hỗn hợp ban đầu. Thể tích nitơ trong hỗn hợp là :

$$50 - 36 = 14\ ml$$

Bài toán. Sau khi nung 1,738g hỗn hợp canxi cacbonat và stronti cacbonat, thì thu được hỗn hợp các oxit với khối lượng 1,078g. Xác định lượng canxi cacbonat trong hỗn hợp đầu.

Giải. Lượng gam canxi cacbonat trong hỗn hợp đầu được kí hiệu là x. Khi đó lượng gam stronti cacbonat trong hỗn hợp sẽ bằng $(1,738 - x)g$.

Canxi cacbonat bị phân hủy khi đốt nóng theo phương trình :

$$\underset{100}{CaCO_3} = \underset{56}{CaO} + CO_2$$

Từ phương trình thấy rằng

$$100g\ CaCO_3 \text{ cho } 56g\ CaO$$
$$xg\ CaCO_3 \quad " \quad ag\ CaO$$

Từ đó :

$$a = \frac{56 \cdot x}{100}\ g.$$

Stronti cacbonat khi đốt nóng bị phân hủy tạo thành stronti oxit :

$$\underset{148}{SrCO_3} = \underset{104}{SrO} + CO_2$$

Lượng stronti oxit tạo thành tìm được từ tỉ lệ thức :

từ 148g $SrCO_3$ tạo thành 104g SrO

" $(1,738 - x)g$ $SrCO_3$ " " b g SrO

$$b = \frac{104 . (1,738 - x)}{148} g.$$

Theo điều kiện của bài toán

$$a + b = 1,078\ g.$$

Có nghĩa là :

$$\frac{56 . x}{100} + \frac{104 . (1,738 - x)}{148} = 1,078g.$$

từ đó $x = 1g$. Do đó, hỗn hợp đầu chứa 1g canxi cacbonat.

Bài toán. Nung 2,9g sắt (II) cacbonat trong một bình thể tích 2l hàn kín và đựng đầy oxi. Tính áp suất trong bình sau khi nung và làm nguội sản phẩm của phản ứng đến nhiệt độ ban đầu nếu áp suất ban đầu là 1 *atm*.

Giải. Các quá trình xảy ra trong bình khi đốt nóng có thể được biểu diễn bằng các phương trình :

$$4FeCO_3 = 4FeO + 4CO_2$$

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$$

$$4FeCO_3 + O_2 = 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$

Phản ứng thứ nhất làm tăng, còn phản ứng thứ hai làm giảm áp suất trong bình. Nên tiến hành tính toán theo phương trình tổng cộng.

Lượng cacbon đioxit tạo thành được tính theo tỉ lệ thức :

từ 4. 116g $FeCO_3$ tạo thành 4. 22,4l CO_2

" 2,9g $FeCO_3$ " " xl CO_2

$$x = \frac{2,9 . 4 . 22,4}{4 . 116} = 0,56l.$$

Thể tích oxi tham gia phản ứng được tìm từ tỉ lệ thức :

4. 116g $FeCO_3$ phản ứng với 22,4l O_2

2,9 g $FeCO_3$ " " yl O_2

$$y = \frac{2,9 \cdot 22,4}{4 \cdot 116} = 0,14l.$$

Thể tích oxi còn lại trong bình sau phản ứng là

$$2 - 0,14 = 1,86l.$$

Như vậy, trong bình hàn kín chứa 1,86 + 0,56 = 2,42l khí đã quy về điều kiện chuẩn. Và vì thể tích của bình bằng 2l, nên áp suất trong bình tăng đến 1,21 atm, (2,42 : 2 = 1,21).

Bài toán. Xác định lượng canxi hiđrophotphat được tạo thành khi cho 3,7g canxi hiđroxit tương tác với 3,92g axit orthophotphoric.

Giải. Chúng ta xác định lượng mol canxi hiđroxit (M = 74) và axit orthophotphoric (M = 98) :

số mol $Ca(OH)_2$ là $\frac{3,7}{74} = 0,05$

" " H_3PO_4 " $\frac{3,92}{98} = 0,04.$

Sự tạo thành canxi hiđrophotphat xảy ra theo phương trình :

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 2H_2O.$$

Từ phương trình đó thấy rằng 0,04 *mol* axit orthophotphoric khi phản ứng với 0,04 *mol* canxi hiđroxit sẽ tạo thành 0,04 *mol* canxi hiđrophotphat. Lượng dư canxi hiđroxit khi phản ứng với canxi hiđrophotphat sẽ chuyển một phần nó thành canxi orthophotphat theo phương trình :

$$Ca(OH)_2 + 2CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O.$$

Lượng dư canxi hiđroxit là 0,01 *mol*, do đó nó liên kết với 0,02 *mol* canxi hiđrophotphat.

Như vậy, canxi hiđrophotphat chỉ còn lại 0,02 *mol* (0,04 - 0,02 = 0,02). Khối lượng phân tử của canxi hiđrophotphat bằng 136. Trong trường hợp này sẽ tạo thành 2,72*g* (136.0,02 = 2,72) canxi hiđrophotphat.

Bài toán. Hãy suy ra công thức phân tử của chất chứa 58,5% cacbon, 4,1% hiđro, 11,4% nitơ và 26% oxi. Khối lượng phân tử của chất đó là 123.

Giải. Từ điều kiện của bài toán suy ra rằng chất đã cho gồm bốn nguyên tố : cacbon, hiđro, nitơ và oxi. Dưới dạng chung có thể biểu diễn hợp chất này bằng công thức $C_xH_yN_zO_t$. Khối lượng của cacbon trong phân tử của hợp chất đó là $12x$, hiđro là $1y$, của nitơ là $14z$, của oxi là $16t$ đơn vị cacbon. Rõ ràng là tỉ số các khối lượng cacbon, hiđro, nitơ và oxi trong phân tử của chất này bằng tỉ số hàm lượng phần trăm của các nguyên tố đó trong chất đã cho :

$$12x : 1y : 14z : 16t = 58,5 : 4,1 : 11,4 : 26.$$

Sau khi tách những hệ số ở các ẩn số

$$x : y : z : t = \frac{58,5}{12} : \frac{4,1}{1} : \frac{11,4}{14} : \frac{26}{16},$$

chúng ta thu được :

$$x : y : z : t = 4,87 : 4,1 : 0,81 : 1,62.$$

Vì x, y, z và t kí hiệu số lượng nguyên tử trong phân tử hợp chất, cho nên chúng không thể là các số thập phân, chúng ta chuyển tỉ số thu được thành tỉ số các số nguyên. Muốn vậy chúng ta chia tất cả các số của tỉ số đã cho số nhỏ nhất :

$$x : y : z : t = \frac{4,87}{0,81} : \frac{4,1}{0,81} : \frac{0,81}{0,81} : \frac{1,62}{0,81} = 6 : 5 : 1 : 2.$$

Do đó, công thức đơn giản nhất của hợp chất là $C_6H_5NO_2$. Khối lượng phân tử của chất, tính bằng cách lấy tổng các khối lượng nguyên tử, bằng 123 đ.v.C. Có nghĩa công thức đơn giản

nhất thu được của hợp chất này $C_6H_5NO_2$ là công thức phân tử thực của chất đó.

Bài toán. Khi đốt cháy hoàn toàn 3,1*g* một chất hữu cơ thì tạo thành 8,8*g* cacbon đioxit, 2,1*g* nước và thoát ra 0,47*g* nitơ. Tìm công thức phân tử của chất, nếu khối lượng của 1*l* hơi chất đó quy về điều kiện chuẩn là 4,15*g*.

Giải. Chúng ta xác định hàm lượng cacbon trong chất :

44*g* CO_2 chứa 12*g* cacbon

8,8*g* CO_2 " x*g* "

$$x = \frac{8,8 \cdot 12}{44} = 2,4g.$$

Dựa theo lượng nước được tạo thành chúng ta tính hàm lượng hiđro trong chất đã lấy :

18*g* H_2O chứa 2*g* hiđro

2,1*g* H_2O " *y*g "

$$y = \frac{2,1 \cdot 2}{18} = 0,23g.$$

Khối lượng tổng cộng cacbon, hiđro và nitơ là 3,1*g* (2,4 + 0,23 + 0,47 = 3,1) bằng khối lượng của chất đã lấy do đó oxi không có trong thành phần của hợp chất.

Nếu công thức chung của hợp chất hữu cơ là $C_xH_yN_z$ thì

$$12x : 1y : 14z = 2,4 : 0,23 : 0,47.$$

từ đó :

$$x : y : z = \frac{2,4}{12} : \frac{0,23}{1} : \frac{0,47}{14} = 0,2 : 0,23 : 0,033 =$$

$$= 6 : 7 : 1.$$

Công thức đơn giản nhất của hợp chất là : C_6H_7N (M = 93).

Nếu biết khối lượng của 1*l* hơi chất đó, thì có thể tính được khối lượng phân tử của nó :

$1l$ nặng $4,15g$

$22,4l$ " xg

$$x = \frac{22,4 \cdot 4,15}{1} = 93g.$$

Khối lượng phân tử tính được của hợp chất bằng 93, do đó công thức đơn giản nhất C_6H_7N là công thức thực của nó.

Bài toán. Khi đốt cháy hoàn toàn $1,1g$ một hợp chất hữu cơ, thì tạo thành $2,2g$ cacbon đioxit và $0,9g$ nước. Tìm công thức phân tử của chất, nếu $0,7l$ hơi của nó quy về điều kiện chuẩn có khối lượng $2,75g$.

Giải. Chúng ta xác định hàm lượng cacbon trong chất :

$44g$ CO_2 chứa $12g$ cacbon

$2,2g$ CO_2 " ag "

$$a = \frac{2,2 \cdot 12}{44} = 0,6g.$$

Hàm lượng hiđro trong hợp chất được xác định dựa theo lượng nước được tạo thành :

$18g$ H_2O chứa $2g$ hiđro

$0,9g$ H_2O " bg "

$$b = \frac{0,9 \cdot 2}{18} = 0,1g.$$

Khối lượng tổng cộng cacbon và hiđro trong thành phần của hợp chất là $0,7g$, khối lượng của chất đã lấy bằng $1,1g$. Do đó trong thành phần của hợp chất ngoài cacbon và hiđro còn có oxi với lượng $0,4g$ $(1,1 - 0,7 = 0,4)$.

Nếu công thức chung của hợp chất hữu cơ là $C_xH_yO_z$, thì

$$12x : 1y : 16z = 0,6 : 0,1 : 0,4,$$

từ đó

$$x : y : z = \frac{0,6}{12} : \frac{0,1}{1} : \frac{0,4}{16} = 0,05 : 0,1 : 0,025 =$$

$$= 2 : 4 : 1.$$

Công thức đơn giản nhất của hợp chất là C_2H_4O (M = 44).

Chúng ta tìm khối lượng mol của hợp chất từ tỉ lệ thức :

khối lượng của 0,7l hơi là 2,75g

" " 22,4l " M g

$$M = \frac{22,4 \cdot 2,75}{0,7} = 88\,g.$$

Do đó, khối lượng phân tử của chất bằng 88, còn công thức thực của nó là $C_4H_8O_2$.

NHỮNG BÀI TOÁN TỰ GIẢI

1. Xác định đương lượng của lưu huỳnh trong các oxit của nó chứa 40 và 50% lưu huỳnh.

   Trả lời : 5,33 và 8.

2. Khi đốt cháy 1g photpho thì tạo thành 2,29g penta oxit của nó. Xác định đương lượng của photpho.

   Trả lời : 6,2.

3. Sunfua kim loại chứa 29,48% lưu huỳnh. Xác định đương lượng của kim loại, nếu đương lượng của lưu huỳnh bằng 16.

   Trả lời : 38,27.

4. Bromua kim loại chứa 89,88% brom. Xác định đương lượng của kim loại.

   Trả lời : 9.

5. Cùng một lượng kim loại kết hợp với 0,2g oxi và 0,4g một nguyên tố khác. Tìm đương lượng của nguyên tố đó.

   Trả lời : 16.

6. Xác định đương lượng của kim loại, biết 1g oxit của nó khi hòa tan trong axit sunfuric thì cho 3g sunfat.

   Trả lời : 12.

7. Từ 5,7*g* sunfat kim loại thu được 2,6*g* hiđroxit của nó. Đương lượng của kim loại bằng bao nhiêu ?

Trả lời : 9.

8. Xác định đương lượng của kim loại, biết rằng 1,71*g* nitrat kim loại được tạo thành từ 1*g* cacbonat của nó.

Trả lời : 15.

9. Khi cho 5*g* cacbonat kim loại tương tác với axit nitric thì tạo thành 8,2*g* nitrat của kim loại đó. Xác định đương lượng của kim loại.

Trả lời : 20.

10. Xác định đương lượng của kim loại, biết rằng 1,4*g* hiđroxit của nó tạo được 4,15*g* iođua.

Trả lời : 39.

11. Xác định đương lượng của nước khi nó phản ứng :

a) với kali và b) với kali oxit.

Trả lời : 18 và 9.

12. Xác định đương lượng của kim loại, biết rằng để khử 3,4*g* oxit của nó cần một lượng hiđro bằng lượng hiđro thoát ra khi cho 65*g* kẽm phản ứng với axit.

Trả lời : 9.

13. Cùng một lượng kim loại kết hợp với 0,4*g* oxi và 3,95*g* halogen. Halogen đó là halogen nào ?

Trả lời : brom, $Đ_{Br} = 79,9$.

14. Khi cho hiđro sunfua đi qua dung dịch chứa 5,21*g* sunfat của một kim loại nào đó, thì tạo thành 3,61*l* sunfua của nó. Tìm đương lượng của kim loại.

Trả lời : 56,2.

15. Xác định đương lượng của kim loại, biết rằng từ 3,85*g* nitrat của nó điều chế được 1,6*g* hiđroxit của nó.

Trả lời : 15.

16. 0,3*g* kim loại đẩy ra khỏi axit clohiđric được 0,28*l* hiđro đo ở điều kiện chuẩn ; 0,5*g* kim loại đó đẩy được 4,5*g*

bạc ra khỏi các dung dịch muối bạc. Xác định đương lượng của bạc.

Trả lời : 108.

17. Tìm đương lượng của kim loại, biết rằng từ 2*g* hiđroxit của nó có thể điều chế được 3,74*g* sunfat của nó.

Trả lời : 18,52.

18. 2,043*g* kim loại đẩy ra khỏi axit được 0,7*l* hiđro. Cùng lượng kim loại đó đẩy được 6,475*g* chì ra khỏi các dung dịch muối chì. Xác định đương lượng của chì.

Trả lời : 103,6.

19. Khi cho axit sunfuric tác dụng với 1*g* hỗn hợp magie và magie oxit thì thoát ra 224*ml* hiđro. Xác định hàm lượng phần trăm của magie oxit trong hỗn hợp đầu.

Trả lời : 76%.

20. Xác định đương lượng của axit photphoric, nếu khi điều chế photphat của một kim loại nào đấy, thì cứ 1 phần khối lượng kim loại cần 1,635 phần kim loại axit photphoric, còn 4*g* kim loại đó đẩy ra khỏi axit được một lượng hiđro bằng lượng hiđro được đẩy ra bởi 1,8*g* nhôm, đương lượng của nhôm bằng 9.

Trả lời : 32,7.

21. Oxit của một nguyên tố hóa trị năm chứa 43,67% nguyên tố. Tính khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó.

Trả lời : 31.

22. Xác định hóa trị của kim loại, biết khối lượng nguyên tử của nó bằng 204,4, còn clorua chứa 14,8% clo.

Trả lời : 1.

23. Oxit của một nguyên tố hóa trị ba chứa 17,29% oxit. Tính khối lượng nguyên tử của nguyên tố.

Trả lời : 114,8.

24. Xác định hóa trị của kim loại, biết khối lượng nguyên tử của nó bằng 40, còn bromua chứa 80% brom.

Trả lời : 2.

25. Khối lượng của clo được tạo thành từ 20*l* hiđro clorua là bao nhiêu ?

Trả lời : 31,7*g*.

26. Tìm tỉ khối theo hiđro của một hỗn hợp khí chứa 60% lưu huỳnh đioxit và 40% cacbon đioxit.

Trả lời : 28.

27. Có bao nhiêu mol khí chứa trong thể tích 33,6*l* ở điều kiện chuẩn ? Khối lượng cacbon đioxit chiếm thể tích ở điều kiện chuẩn bằng bao nhiêu ?

Trả lời : 1,5 *mol* ; 66*g*.

28. Có thể điều chế được bao nhiêu lưu huỳnh đioxit từ 1 *tấn* sắt pyrit chứa 40% lưu huỳnh.

Trả lời : 280 m^3.

29. Ở điều kiện chuẩn 500 *ml* khí nặng 1,806*g*. Tìm tỉ khối theo không khí và khối lượng phân tử của nó.

Trả lời : $Đ_{kk} = 2,79$; $M = 80,91$.

30. Tính khối lượng của nitơ nằm trong bình dung tích 50*l* dưới áp suất 205 *atm* ở nhiệt độ 27°*C*.

Trả lời : 11,67 *kg*.

31. Một bình kín đựng 200*g* oxit dưới áp suất 3,5 *atm* ở nhiệt độ 7°*C*. Tính khối lượng cacbon đioxit trong cùng thể tích đó, ở cùng nhiệt độ đó dưới áp suất 2,8 *atm*.

Trả lời : 220*g*.

32. Tìm thể tích của 3*g* hơi nước ở nhiệt độ 103°*C* và áp suất 760 *mmHg*.

Trả lời : 5,2*l*.

33. Hỗn hợp những thể tích bằng nhau của oxi và hiđro ở 158°*C* đựng trong một bình kín dưới áp suất 0,2*atm*. Hỏi áp suất của hỗn hợp ấy với cùng thể tích và ở 50°*C* là bao nhiêu ?

Trả lời : 0,15 *atm*.

34. Một bình dung tích 25*l* chứa metan ở nhiệt độ 15°C và áp suất 4 *atm*. Tính khối lượng của metan.

Trả lời : 67,75*g*.

35. Tìm khối lượng của $1l$ cacbon đioxit ở nhiệt độ 27^oC và áp suất 6 *atm*. *Trả lời :* $10,72g$.

36. Lượng hiđro cần để chuyển $8,3g$ Ni_2O_3 thành niken kim loại sẽ chiếm một thể tích là bao nhiêu ở 21^oC và 765 *mmHg*.

Trả lời : $3,6l$.

37. Để khử hoàn toàn $16g$ oxit kim loại cần $4,78l$ hiđro lấy ở 7^oC và 730 *mmHg*. Tính đương lượng của kim loại.

Trả lời : 32.

38. Tìm thành phần thể tích của hỗn hợp oxi với ozon, tỉ khối của nó theo hiđro bằng 17,6.

Trả lời : $O_2 : O_3 = 4 : 1$.

39. Cần bao nhiêu thể tích oxi đã được ozon hóa và chứa 24% ozon (về thể tích) để đốt cháy $11,2l$ hiđro ?

Trả lời : $5\ l$.

40. Sau khi phóng điện êm qua oxi thì thể tích của nó giảm đi $0,2l$. Tìm thể tích oxi đã phản ứng.

Trả lời : $0,6\ l$.

41. Tìm thành phần thể tích của hỗn hợp cacbon monooxit và cacbon đioxit, biết tỉ khối của hỗn hợp theo hiđro bằng 20,4.

Trả lời : Hỗn hợp chứa 20% CO và 80% CO_2.

42. Phân tử photpho ở dạng hơi gồm bao nhiêu nguyên tử, nếu nó phản ứng với oxi theo tỉ lệ thể tích 1 : 5, tạo thành P_2O_5 ?

Trả lời : Gồm bốn nguyên tử.

43. Khi cho hỗn hợp gồm những thể tích bằng nhau nitơ và hiđro đi qua thiết bị tiếp xúc, thì 30% nitơ chuyển thành amoniac. Xác định thành phần thể tích (theo phần trăm) của hỗn hợp khí khi đi ra khỏi thiết bị tiếp xúc.

Trả lời : 42,9% NH_3, 7,1% H_2, 50% N_2.

44. Tìm thành phần thể tích của hỗn hợp oxi với cacbon đioxit, biết tỉ khối của nó theo hiđro bằng 17,2.

Trả lời : $O_2 : CO_2 = 4 : 1$.

45. Một bình kín chứa hỗn hợp những thể tích bằng nhau hiđro và oxi ở 150°C. Hỏi áp suất trong bình thay đổi như thế nào nếu oxi và hiđro phản ứng với nhau và đưa bình về nhiệt độ ban đầu ?

Trả lời : áp suất giảm đi 25%.

46. Tìm thành phần thể tích của hỗn hợp khí cacbonic và cacbon oxit, biết tỉ khối của hỗn hợp theo hiđro bằng 19,6.

Trả lời : $CO_2 : CO = 7 : 3$.

47. Áp suất trong bình thay đổi như thế nào, nếu trong hỗn hợp gồm những thể tích bằng nhau nitơ và hiđro có 25% nitơ biến thành amoniac.

Trả lời : áp suất giảm đi 25%.

48. Để trung hòa 7*g* axit cần 8*g* kali hiđroxit. Xác định đương lượng của axit.

Trả lời : 49.

49. Để chuyển 1*g* hỗn hợp kali cacbonat và kali hiđroxit thành kali clorua cần tiêu tốn 0,6261*g* hiđro clorua. Hỏi có bao nhiêu gam kali hiđroxit trong hỗn hợp ?

Trả lời : 0,8*g*.

50. Trong dung dịch chứa 7,4*g* canxi hiđroxit và 4,4*g* cacbon đioxit. Hỏi có bao nhiêu kết tủa được tạo thành ?

Trả lời : 10*g*.

51. Khi hòa tan 3,45*g* hợp kim kẽm – nhôm trong axit sunfuric thì thoát ra 1,344*g* hiđro. Xác định thành phần phần trăm của hợp kim.

Trả lời : 94,78% kẽm và 5,22% nhôm.

52. Nhúng một thanh đồng khối lượng 46*g* vào dung dịch thủy ngân (II) clorua. Sau khi phản ứng kết thúc khối lượng của thanh bằng 51,4*g*. Hỏi có bao nhiêu gam thủy ngân (II) clorua trong dung dịch ?

Trả lời : 10,7*g*.

53. Tìm lượng nhôm tương tác với 2,1*l* clo lấy ở điều kiện chuẩn.

Trả lời : 1,69*g*.

54. Thể tích của hỗn hợp gồm cacbon oxit và oxi là 100*ml*. Sau khi đốt cháy cacbon oxit bằng oxi có mặt trong hỗn hợp, thể tích giảm đi 30*ml*. Tìm thành phần thể tích của hỗn hợp ban đầu.

Trả lời : 60*ml* CO và 40*ml* O_2.

55. Trộn 0,5*l* nitơ monooxit với 3*l* không khí. Toàn bộ nitơ monooxit được chuyển thành đioxit. Xác định thành phần thể tích của hỗn hợp khí sau phản ứng.

Trả lời : 0,5*l* NO_2, 2,4*l* N_2, 0,35*l* O_2.

56. Thêm 300 *ml* oxi vào 100*ml* hỗn hợp axetylen và nitơ. Sau phản ứng thể tích của hỗn hợp là 280*ml*. Tìm thành phần thể tích của hỗn hợp khí ban đầu.

Trả lời : 80*ml* axetilen, 20*ml* nitơ.

57. Một hỗn hợp gồm hai lít clo và một lít hiđro để ở ngoài ánh sáng. Sau một thời gian có 30% clo tham gia phản ứng. Xác định thành phần thể tích của hỗn hợp khí sau phản ứng.

Trả lời : 1,4*l* clo, 0,4*l* hiđro, 1,2*l* hiđro clorua.

58. Có bao nhiêu gam canxi orthophotphat được tạo thành khi cho 3,92*g* axit orthophotphoric tương tác với 3,7*g* canxi hiđroxit ?

Trả lời : 3,1*g*.

59. Tỉ khối của hỗn hợp oxi và ozon theo hiđro bằng 18. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp.

Trả lời : 75% O_2, 25% O_3.

60. $9,4.10^{21}$ phân tử khi chiếm một thể tích là bao nhiêu ở điều kiện chuẩn ?

Trả lời : 0,35*l*.

61. Tính số lượng phân tử trong 1*ml* khí ở điều kiện chuẩn.

Trả lời : $2,7.10^{19}$

62. Thể tích của 4*g* hiđro lớn hơn thể tích của 4*g* oxi bao nhiêu lần (ở điều kiện như nhau) ?

Trả lời : 16 lần.

63. Xác định tỉ khối của khí theo hiđro, nếu tỉ khối của nó theo không khí bằng 1,93.

Trả lời : 28.

64. Xác định số lượng phân tử nước trong thể tích $10ml$ ở 4^oC.

Trả lời : $3,33.10^{23}$.

65. Phân tử thiếc ở dạng hơi gồm bao nhiêu nguyên tử, nếu $0,445g$ hơi của nó chiếm thể tích $84ml$ ở điều kiện chuẩn ?

Trả lời : Gồm một nguyên tử.

66. Có bao nhiêu phân tử oxi chứa trong $1l$ không khí nếu thừa nhận rằng không khí chứa 21% oxi về thể tích ?

Trả lời : $5,625.10^{22}$.

67. Phân tử photpho ở dạng hơi gồm bao nhiêu nguyên tử, nếu $175ml$ hơi đó quy về điều kiện chuẩn có khối lượng $0,97g$.

Trả lời : Gồm bốn nguyên tử.

68. Thể tích hiđro sẽ là bao nhiêu để có thể cháy hoàn toàn trong $1l$ không khí ?

69. Tính khối lượng của một phân tử hiđro sunfua.

Trả lời : $5,67.10^{-23}g$.

70. Lấy metan và không khí với tỉ lệ nào thì hỗn hợp của chúng dễ nổ nhất ?

Trả lời : 1 : 10.

71. Đốt cháy $9,3g$ photpho trong một bình hàn kín dung tích $50ml$ đựng không khí ở điều kiện chuẩn. Hỏi áp suất trong bình ở 0^oC ?

Trả lời : 0,832 *atm*.

72. Xác định tỉ khối theo không khí và khối lượng của $1l$ propan ở điều kiện chuẩn.

Trả lời : 1,52 ; $1,96g$.

73. Khí cho hỗn hợp chứa $256g$ lưu huỳnh đioxit và $192g$ oxi đi qua chất xúc tác, thì tạo thành $256g$ anhiđric sunfuric. Có bao nhiêu mol lưu huỳnh đioxit và oxi không tham gia phản ứng ?

Trả lời : $0,8mol$ SO_2 và 4,4 *mol* O_2.

74. Cần một thể tích không khí là bao nhiêu để đốt cháy hoàn toàn 1 m^3 hỗn hợp khí có thành phần thể tích : 50% H_2, 40% CO, 5% CO_2 và 5% N_2 ?

Trả lời : 2,25 m^3.

75. Người ta đốt cháy 1*g* photpho trong một ống thủy tinh úp ngược và để ngập trong nước. Photpho còn lại sau phản ứng có khối lượng 0,783*g*. Hỏi thể tích không khí chiếm được trong ống ở điều kiện chuẩn ?

Trả lời : 980 *ml*.

76. Xác định hàm lượng phần trăm của natri hiđrocacbonat trong natri cacbonat, biết rằng sau khi nung 10*g* natri cacbonat thì thu được 9,69*g* bã rắn.

Trả lời : 8,4%

77. Thêm dư dung dịch bari clorua vào dung dịch chứa 1,202*g* hỗn hợp các muối $CuSO_4.5H_2O$ và $FeSO_4.7H_2O$. Khối lượng kết tủa thu được là 1,086*g*. Xác định thành phần của hỗn hợp ban đầu.

Trả lời : 0,808*g* $CuSO_4.5H_2O$ và 0,394*g* $FeSO_4.7H_2O$.

78. Tỉ khối theo hiđro của hỗn hợp các khí NO_2 và N_2O_4 bằng 28. Có bao nhiêu NO_2 chứa trong 100 *ml* hỗn hợp đó ?

Trả lời : 78,3*ml*.

79. Để trung hòa 0,336*g* axit cần 0,292*g* natri hiđroxit. Tính đương lượng của axit.

Trả lời : 46.

80. Oxit của kim loại ở số oxi hóa thấp chứa 22,56% oxi, còn oxit của kim loại đó ở số oxi hóa cao chứa 50,48% oxi. Xác định khối lượng nguyên tử của kim loại.

Trả lời : 54,94.

81. Tỉ khối của khí theo hiđro bằng 23. Xác định khối lượng của 1*l* khí đó ở điều kiện chuẩn và tỉ khối của nó theo không khí.

Trả lời : 2,05*g* ; 1,59.

82. Xác định tỉ khối theo hiđro của một chất khí, biết rằng 1*g* khí đó ở nhiệt độ 27°C và áp suất 770 *mmHg* chiếm thể tích 760 *ml*.

Trả lời : 16.

83. Tính hàm lượng phần trăm của oxi trong hỗn hợp của nó với hiđro, nếu biết rằng 120 *ml* hỗn hợp này sau khi đốt cháy hiđro và đưa hỗn hợp thu được về các điều kiện ban đầu thì chiếm thể tích 66*ml* (không tính thể tích nước).
Trả lời : 70%.

84. Ở một nhiệt độ nào đấy tỉ khối của hơi lưu huỳnh theo không khí bằng 8,83. Hỏi phân tử lưu huỳnh ở nhiệt độ đó gồm bao nhiêu nguyên tử ?

Trả lời : Gồm 8 nguyên tử.

85. Khi đốt cháy một lượng nào đó của một chất gồm cacbon, hiđro và clo, thu được 0,22*g* cacbon đioxit và 0,09*g* nước. Do phản ứng hóa học, clo chứa trong mẫu chất tạo thành 1,43*g* bạc clorua. Tính thành phần phần trăm của chất.

Trả lời : 14,11% cacbon, 2,35% hiđro, 83,54% clo.

86. Xác định tỉ khối theo hiđro của hỗn hợp khí chứa 300 *ml* metan và 100 *ml* oxi.

Trả lời : 10.

87. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp khí gồm CO và CO_2, nếu 2,8*l* hỗn hợp khí đó phản ứng với 0,56*g* oxi.

Trả lời : 40% CO và 60% CO_2.

88. Xác định hàm lượng phần trăm của natri clorua trong hỗn hợp các natri và kali clorua, nếu 0,3250*g* hỗn hợp này khi tương tác với bạc nitrat thì tạo thành 0,7175*g* kết tủa.

Trả lời : 53,4%.

89. Cho 3,75*g* hỗn hợp xezi cacbonat và xezi hiđrocacbonat tác dụng với axit clohiđric. Khi đó thoát ra 0,336*l* khí. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp.

Trả lời : 55,33% Cs_2CO_3 ; 44,67% $CsHCO_3$.

90. Khối lượng của 1*l* khí ở điều kiện chuẩn là 1,162*g*. Xác định tỉ khối của khí đó theo oxi.

Trả lời : 0,8134.

91. Khi đốt cháy hoàn toàn 1,33*g* một chất nào đó thì tạo thành 0,392*l* cacbon đioxit đo ở điều kiện chuẩn và 2,23*g* lưu huỳnh đioxit. Xác định công thức đơn giản nhất của chất.

Trả lời : CS_2.

92. Một chất chứa 45,95% kali, 16,45% nitơ, 37,60% oxi. Tìm công thức của nó.

Trả lời : KNO_2.

93. Sau khi đuổi nước kết tinh ra khỏi 1,39*g* hiđrat tinh thể sắt (II) sunfat thì thu được 0,76*g* muối khan. Tính hàm lượng phần trăm nước trong hiđrat tinh thể và suy ra công thức của nó.

Trả lời : 45,32% ; $FeSO_4.7H_2O$.

94. Khi phân tích ta biết rằng muối chứa 17,1% canxi, 26,5% photpho, 54,7% oxi, 1,7% hiđro. Tìm công thức của muối.

Trả lời : $Ca(H_2PO_4)_2$.

95. Khi nung 4,42*g* cacbonat bazơ của đồng, tạo thành 3,18*g* CuO, 0,88*g* cacbon đioxit và 0,36*g* nước. Tìm công thức của muối.

Trả lời : $Cu_2(OH)_2CO_3$.

96. Criolit chứa 60% natri florua và 40% nhôm florua. Tìm công thức của cryolit.

Trả lời : $3NaF.AlF_3$.

97. Để đốt cháy 1*l* hơi của một chất cháy cần 3*l* oxi. Khi đó thu được 1*l* cacbon đioxit và 2*l* lưu huỳnh đioxit. Tìm công thức của chất.

Trả lời : CS_2.

98. Để đốt cháy 500*ml* một khí cháy cần 2,5*l* oxi. Kết quả của phản ứng là tạo thành 1,5*l* cacbon đioxit và 2*l* hơi nước. Tìm công thức của khí và tỉ khối của nó theo cacbon đioxit.

Trả lời : C_3H_8 ; 1.

99. Để đốt cháy 0,44*g* rượu cần 0,84*l* oxi. Khi đó thu được 0,56*l* cacbon đioxit và 0,54*g* nước. Xác định công thức của rượu.

Trả lời : $C_5H_{11}OH$.

100. Khi đốt cháy 3,3*g* một chất hữu cơ chứa clo thì thu được 1,493*l* cacbon đioxit và 1,2*g* nước. Sau khi toàn bộ clo chứa trong lượng chất đã cho chuyển thành bạc clorua, thì thu được 9,56*g* AgCl. Tỉ khối hơi của chất theo hiđro bằng 49,5. Xác định công thức thực của chất nghiên cứu.

Trả lời : $C_2H_4Cl_2$.

CHƯƠNG II

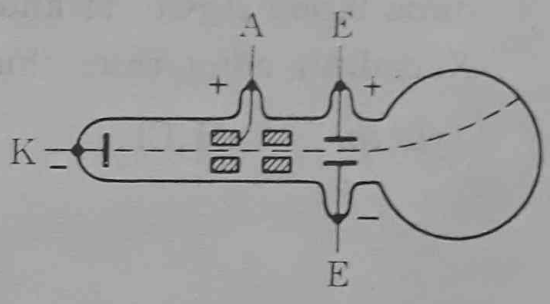
CẤU TRÚC NGUYÊN TỬ VÀ ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN D.I. MENĐELEEP

§12. TÍNH PHỨC TẠP CỦA CẤU TRÚC NGUYÊN TỬ

Cuối thế kỉ XIX việc nghiên cứu sự phóng điện trong các khí đã chấm dứt quan niệm coi nguyên tử là tiểu phân đơn giản nhất không chia nhỏ được của nguyên tố.

Người ta nhận thấy rằng, nếu hút không khí ra khỏi một ống thủy tinh mà hai đầu của nó có gắn những điện cực bằng kim loại đến áp suất nhỏ hơn 0,01 *mmHg* và đặt lên các điện cực một điện thế khoảng vài nghìn vôn, thì thủy tinh của ống bắt đầu phát ánh sáng màu lục nhạt. Sự phát sáng của ống được gây ra bởi những tia mắt không nhìn thấy được phát ra từ điện cực tích điện âm - catot, và do đó các tia này được

gọi là các *tia âm cực*. Khi nghiên cứu tính chất của các tia này người ta thấy rằng chúng có tác dụng lên kính ảnh, làm phát sáng thủy tinh và các vật liệu khác, có khả năng làm quay chong chóng đặt trên đường đi của chúng. Trong điện trường và từ trường các tia âm cực bị lệnh với hướng thẳng, đồng thời trong điện trường chúng bị lệch về phía điện cực dương (h.2).



Hình 2. Sơ đồ ống âm cực ; *K* – catôt ; *A* – anôt có lỗ hẹp ở giữa ; *E* – hai thanh kim loại, điện trường được tạo nên giữa chúng.

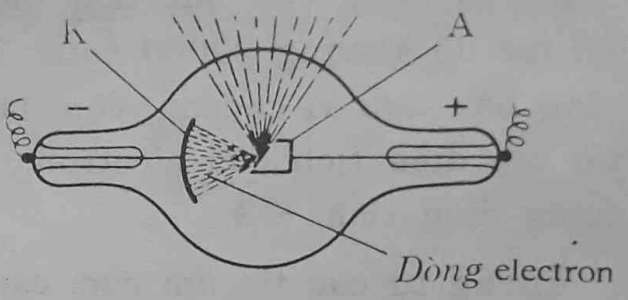
Dưới tác dụng của các tia âm cực, vật rắn sẽ có điện tích âm. Những nghiên cứu nhiều mặt về tính chất của các tia âm cực cho thấy rằng chúng là một dòng các hạt tích điện âm chuyển động nhanh. Khối lượng của các hạt này nhỏ thua khối lượng của nguyên tử hiđro khoảng 1840 lần và là 0,00055 đ.v.C.. Phép xác định giá trị điện tích cho biết rằng mỗi hạt mang điện tích âm, bằng 48.10^{-10} đơn vị tĩnh điện tuyệt đối, hoặc $1,60 . 10^{-19}$C. Các hạt này có tên gọi là các electron. Do đó, electron là hạt nhỏ nhất mang điện tích âm.

Các tia âm cực được phát sinh ở các ống phóng điện qua khí, với cực âm làm bằng những vật liệu khác nhau. Điều đó chứng tỏ rằng electron nằm trong thành phần của các nguyên tử khác nhau.

Electron được phát ra từ các chất không chỉ trong các ống phóng điện. Nhiều chất phát ra electron dưới tác dụng của các tia tử ngoại hoặc tia rơnghen. Các kim loại kiềm phát ra electron ngay cả khi ánh sáng nhìn thấy tác dụng lên chúng. Sự phát ra electron còn được khảo sát khi đốt nóng nhiều kim loại.

Nếu dòng electron đang chuyển động nhanh gặp phải chướng ngại trên đường đi của mình, thì kết quả của sự va chạm là xuất hiện bức xạ *rơnghen*.

H. 3 là sơ đồ ống rơnghen. Khi đốt nóng, âm cực K của ống phát ra các electron, dưới tác dụng của điện thế cao đặt vào các điện cực chúng sẽ chuyển về dương cực A với vận tốc rất lớn. Khi các electron đập vào dương cực (đối âm cực) thì xuất hiện các tia rơnghen. Các tia này không bị lệch trong điện trường, từ trường và là những sóng electron có độ dài rất bé. Sóng rơnghen dài nhất còn ngắn hơn sóng ngắn nhất của ánh sáng nhìn thấy khoảng 200 lần.



Hình 3. Sơ đồ ống rơnghen.

Các tia rơnghen dài nhất, có khả năng ion hóa chất khí. Dưới tác dụng của tia rơnghen một phần các phân tử trung hòa điện của khí sẽ mất electron, chuyển thành các ion tích điện dương, còn một phần kết hợp các electron chuyển thành các ion tích điện âm. Sự ion hóa chất khí gây ra bởi các tia rơnghen chứng minh rằng cấu trúc nguyên tử có tính phức tạp.

Khả năng dẫn điện của các chất điện li ở trạng thái tan hoặc nóng chảy cũng chứng minh cho sự ion hóa chúng, và do đó chứng minh cho tính phức tạp của nguyên tử.

Sự phát minh ra hiện tượng *phóng xạ* là phát minh rất quan trọng giúp cho việc phát triển tiếp tục lí thuyết về cấu trúc nguyên tử.

Nhà bác học Pháp Beccơren nhận thấy rằng các hợp chất uran là nguồn bức xạ, bức xạ này tác dụng lên kính ảnh, ion hóa không khí, đi xuyên qua các vật không trong suốt.

Maria Xclođopxkaia - Curi và Pie Curi tiếp tục những nghiên cứu của Beccơren và tìm ra trong quặng uran hai nguyên tố mới - rađi và poloni, chúng có hoạt tính bức xạ cao. Khả năng

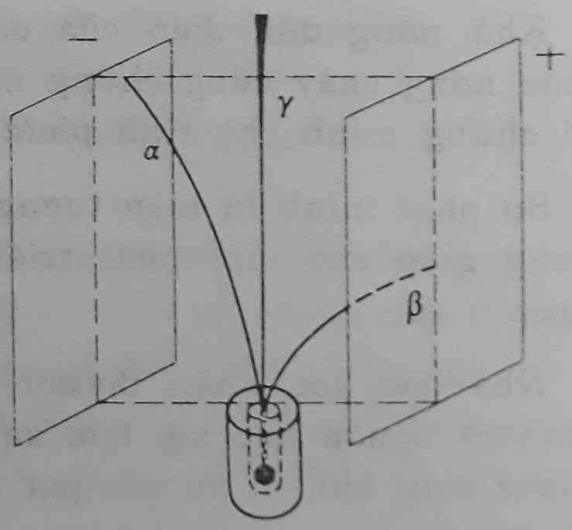
bức xạ còn được tìm thấy ở thori, actini và ở nhiều nguyên tố khác. Tính chất này gọi là tính phóng xạ. Người ta đã chứng minh được rằng cường độ bức xạ tỉ lệ với lượng nguyên tố phóng xạ, không phụ thuộc vào chỗ nó đi vào thành phần của hợp chất hoặc nằm dưới dạng đơn chất. Do đó, tính phóng xạ là tính chất của các nguyên tử của các nguyên tố đó.

Khi nghiên cứu các tia rađi thấy rằng chúng có tính chất phức tạp. Trong từ trường và điện trường chùm tia rađi được tách thành ba chùm, có tên gọi là các tia α, β và γ (h.4). Trong điện trường các tia α bị lệch về phía bản tích điện âm. Rõ ràng chúng là dòng các hạt tích điện dương, bay ra từ nguyên tử với tốc độ khoảng 20000 *km/s*. Khối lượng của mỗi hạt như thế bằng bốn đơn vị cacbon, còn đại lượng điện tích dương lớn gấp hai lần điện tích của electron. Do đó các hạt α là các ion heli mang điện tích + 2.

Tương tự các tia âm cực, các tia β bị lệch trong điện trường về phía bản tích điện dương. Chúng là một chùm điện tử có tốc độ từ 100 000 đến 300 000 km/s. Các tia α và β dễ dàng bị hấp thụ bởi các vật liệu khác nhau.

Giống như các tia rơnghen, các tia γ không đổi hướng, trong điện trường và từ trường.

Tương tự ánh sáng nhìn thấy và các tia rơnghen, các tia γ là những sóng điện từ có độ dài rất nhỏ. Do đó, các tia γ dễ dàng xuyên qua các vật liệu khác nhau.



Hình 4. Sự tách tia phóng xạ trong điện trường

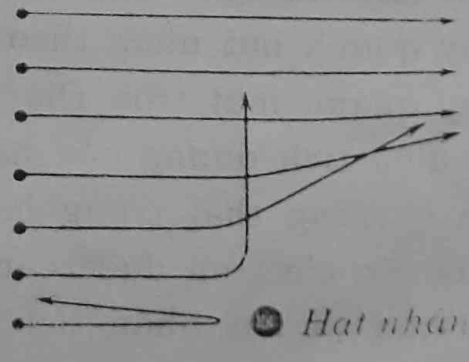
Nhưng nghiên cứu tỉ mỉ các tính chất của rađi chứng tỏ rằng nó bị phân rã trong thời gian phóng xạ, tạo thành hai nguyên tố mới : heli và rađon. Các nguyên tử của nguyên tố

này chuyển thành các nguyên tử của các nguyên tố khác. Như vậy, sự ion hóa chất lỏng và chất khí và đặc biệt hiện tượng phóng xạ đã chứng minh hùng hồn rằng nguyên tử không phải là không chia nhỏ được, mà gồm những hạt đơn giản hơn.

§13. MÔ HÌNH HÀNH TINH CỦA NGUYÊN TỬ THEO RƠĐƠFO

Nếu chú ý đến tính trung hòa điện của nguyên tử thì có thể kết luận rằng trong nguyên tử còn phải có hợp phần tích điện dương, điện tích của nó cân bằng với điện tích âm của các electron. Phần tích điện dương này của nguyên tử được nhà vật lí Anh Rơđơfo tìm ra năm 1911 và được gọi là *hạt nhân nguyên tử*.

Rơđơfo nghiên cứu quỹ đạo bay của các hạt α khí bắn phá các lá vàng dầy khoảng 0,0005 mm. Ông phát hiện được rằng khi đi qua lá vàng đa số các hạt α tiếp tục chuyển động theo hướng cũ. Một phần nhỏ các hạt α lệch khỏi đường đi của mình theo những góc khác nhau, còn một số ít hạt α bắt đầu chuyển động theo hướng ngược lại. Hiện tượng này được biết dưới tên gọi là *sự tán xạ các hạt* α (h.5). Chỉ có thể giải thích tính chất này của các hạt α ở chỗ khi đi qua kim loại, chúng hình như va phải phần tích điện dương của nguyên tử – hạt nhân, có khối lượng lớn hơn khối lượng của hạt α và khi đó chúng rơi vào trường tác dụng của các lực đẩy culông. Sự va chạm với electron không thể ảnh hưởng đến quỹ đạo của



Hình 5. Sự tán xạ các hạt.

hạt α, vì khối lượng của electron ($9{,}1.10^{-28}g$) nhỏ hơn khối lượng của hạt α đến 7500 lần.

Khi đi qua lá vàng, các hạt α gặp trên đường đi nhiều nguyên tử kim loại, nhưng rất ít khi bị lệch khỏi đường đi ban đầu (chỉ có một trong số trăm nghìn hạt α đi qua lá kim loại bị lệch mà thôi). Chỉ có thể giải thích điều này ở chỗ kích thước của hạt nhân rất nhỏ so với kích thước của nguyên tử và xác suất quỹ đạo của hạt α bay qua hạt nhân rất nhỏ. Phần chủ yếu các hạt α bay xuyên qua nguyên tử, không thay đổi hướng bay.

Nếu giả thiết rằng nguyên tử, hạt nhân và electron có dạng hình cầu, thì đường kính của nguyên tử bằng khoảng 10^{-8} cm, còn đường kính của hạt nhân khoảng 10^{-13} cm, nghĩa là hạt nhân chiếm khoảng $\frac{1}{10^{15}}$ thể tích của nguyên tử. Để cho rõ, nếu hình dung nguyên tử to bằng quả cầu có đường kính 100m (cao bằng ngôi nhà ba mươi tầng), thì hạt nhân nguyên tử có đường kính không lớn quá 1 mm. Trong khi đó toàn bộ khối lượng của nguyên tử thực tế tập trung ở hạt nhân của nó. Do đó khối lượng riêng của các hạt nhân nguyên tử rất lớn. Nếu như có thể tập trung được 1 cm^3 các hạt nhân nguyên tử, thì khối lượng của chúng bằng khoảng 116 triệu tấn.

Rơdơfo đưa ra mô hình *hành tinh* của nguyên tử. Theo mô hình này thì hạt nhân nằm ở giữa nguyên tử, còn các electron quay quanh hạt nhân theo các quỹ đạo, tương tự các hành tinh quay quanh mặt trời. Điện tích của các electron được cân bằng bởi điện tích dương của hạt nhân và về toàn bộ thì nguyên tử vẫn ở trạng thái trung hòa điện. Lực li tâm xuất hiện do sự quay các electron được cân bằng bởi lực hút tĩnh điện giữa các electron và hạt nhân tích điện ngược dấu.

Thí nghiệm về sự tán xạ các hạt α không những cho phép phát hiện sự tồn tại hạt nhân nguyên tử, mà còn xác định được điện tích của nó. *Đại lượng điện tích dương của hạt nhân*

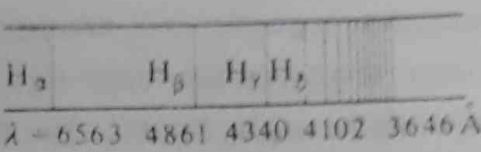
nguyên tử bằng số thứ tự của nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn. Do đó, số thứ tự của nguyên tố không đơn thuần ghi vị trí của nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn, mà là hằng số quan trọng nhất của nguyên tố, biểu diễn điện tích dương của hạt nhân nguyên tử của nó. Do tính trung hòa điện của nguyên tử nên có thể rút ra kết luận rằng số lượng electron quay quanh hạt nhân cũng bằng số thứ tự của nguyên tố. Đó là ý nghĩa vật lí của số thứ tự nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn Đ. I. Menđeleep.

Mô hình hành tinh, hay mô hình hạt nhân nguyên tử của Rơdơfo là một bước tiến lớn trong nhận thức về cấu trúc nguyên tử. Nhưng trong một số trường hợp nó mâu thuẫn với những dữ kiện đã được xác nhận chính xác.

Chẳng hạn, mô hình hành tinh không thể giải thích tính bền của nguyên tử. Khi quay quanh hạt nhân, electron phải phát ra một phần năng lượng của mình dưới dạng giao động electron. Điều đó dẫn đến sự phá hủy cân bằng giữa lực hút tĩnh điện của electron về hạt nhân và lực li tâm gây ra bởi sự quay của electron quanh hạt nhân. Để khôi phục lại cân bằng, electron phải dịch chuyển đến gần hạt nhân hơn. Do đó, khi bức xạ một cách liên tục năng lượng electron, thì dần dần electron phải đi đến gần hạt nhân và cuối cùng rơi vào nó – nguyên tử sẽ không còn tồn tại được nữa. Trên thực tế nguyên tử lại rất bền và có thể tồn tại vô thời hạn.

Mô hình Rơdơfo cũng không thể giải thích được đặc điểm của quang phổ nguyên tử. Chúng ta biết rằng khi đi qua lăng kính thủy tinh thì ánh sáng mặt trời tạo thành quang phổ – dải màu chứa tất cả các màu của cầu vồng. Hiện tượng này là do ánh sáng mặt trời gồm các sóng electron có tần số khác nhau. Các sóng có tần số khác nhau bị khúc xạ bởi lăng kính một cách không đồng đều, dẫn đến tạo thành *quang phổ liên tục*. Ánh sáng phát ra bởi các chất lỏng và các chất rắn nung

nóng sáng cũng thể hiện tính chất tương tự. Quang phổ của các khí và các hơi được đốt nóng sáng là những vạch mầu riêng biệt, cách nhau bởi những khoảng tối - *quang phổ vạch*. Đồng thời các nguyên tử của mỗi nguyên tố cho quang phổ hoàn toàn xác định, khác với quang phổ của nguyên tố khác. Hình 6 là phần nhìn thấy được của quang phổ nguyên tử hiđro.



Hình 6. Quang phổ nguyên tử của hiđro trong vùng nhìn thấy.

Tính chất vạch của quang phổ hiđro không phù hợp với thuyết Rơdơfo, vì khi phát ra năng lượng electron phải đi liên tục đến gần hạt nhân, và quang phổ của nó phải là quang phổ liên tục.

Do đó mô hình hành tinh của nguyên tử không thể giải thích được tính bền của nguyên tử, cũng như không thể giải thích được tính chất vạch đối với quang phổ của các khí và hơi.

§14. CẤU TRÚC NGUYÊN TỬ THEO BO

Thuyết do nhà vật lí Đan mạch Ninxơ Bo đưa ra năm 1913 là bước tiếp theo trong sự phát triển những quan niệm về cấu trúc nguyên tử. Thuyết này hợp nhất mô hình hạt nhân của nguyên tử với thuyết lượng tử ánh sáng. Theo thuyết lượng tử ánh sáng, năng lượng bức xạ được vật thể phát ra hay hấp thụ theo từng lượng riêng rẽ gọi là *lượng tử*, còn bức xạ là một dòng *photon*, mà năng lượng của chúng càng lớn, khi tần số của bức xạ càng cao. Khi chú ý đến tính chất vạch ra quang phổ nguyên tử và luận điểm của thuyết lượng tử ánh sáng về tính chất gián đoạn của bức xạ, Bo đã đưa khái niệm về sự

biến thiên năng lượng gián đoạn của electron trong nguyên tử làm cơ sở cho thuyết của mình.

Theo thuyết Bo, các electron chỉ có thể quay quanh hạt nhân nguyên tử theo những quỹ đạo *tròn được phép* và xác định nghiêm ngặt, đồng thời khi chuyển động trên các quỹ đạo đó electron không phát ra năng lượng. Electron chiếm quỹ đạo được phép nào là tùy thuộc vào năng lượng của nguyên tử. Ở trạng thái cơ bản, không bị kích thích nguyên tử có năng lượng cực tiểu, và electron quay trên quỹ đạo gần hạt nhân nhất. Trong trường hợp này liên kết giữa electron và hạt nhân là bền nhất. Nếu nguyên tử nhận thêm một phần năng lượng bổ sung nữa, thì nó sẽ chuyển sang trạng thái *bị kích thích*. Khi đó electron sẽ chuyển đến một trong những quỹ đạo xa hạt nhân hơn.

Như vậy, năng lượng của electron trong nguyên tử bị kích thích lớn hơn năng lượng của electron trong nguyên tử ở trạng thái cơ bản, không bị kích thích. Trạng thái bị kích thích của nguyên tử rất ngắn ngủi : nó chỉ kéo dài khoảng một vài phần trăm triệu giây, sau đó electron chuyển trở lại quỹ đạo ban đầu. Nó có thể chuyển từ quỹ đạo xa về quỹ đạo ban đầu một cách trực tiếp hoặc qua những quỹ đạo được phép khác nằm giữa chúng. Bước chuyển này của electron kèm theo sự giảm năng lượng của nguyên tử và giải phóng ra năng lượng dưới dạng bức xạ electron. Theo Bo, *sự biến đổi năng lượng của nguyên tử chỉ xảy ra khi electron chuyển từ quỹ đạo xa đến những quỹ đạo nằm gần hạt nhân hơn*. Electron chuyển động trên cùng một quỹ đạo sẽ không phát ra năng lượng. Trong nguyên tử nằm ở trạng thái cơ bản, electron có thể quay vô thời hạn, có nghĩa nguyên tử như thế là một hệ rất bền.

Khi electron chuyển từ quỹ đạo xa hạt nhân về quỹ đạo gần hạt nhân hơn, thì năng lượng của bức xạ được biến đổi không phải liên tục, mà theo từng phần - từng lượng tử. Giá trị lượng

tử năng lượng liên hệ với tần số của bức xạ ν hoặc độ dài sóng λ theo hệ thức :

$$E = E_2 - E_1 = h\nu = h\frac{c}{\lambda},$$

E_1 và E_2 là năng lượng của nguyên tử ở các trạng thái 1 và 2 ; h là hằng số Plăng, bằng $6.625 .10^{-27}$ *ec. s* ; c là tốc độ ánh sáng, bằng $2,998 . 10^{10}$ *cm/s*.

Thuyết Bo mâu thuẫn gay gắt với những luận điểm của vật lí học cổ điển cho rằng electron quay trên quỹ đạo bất kì và hạt tích điện không thể chuyển động theo quỹ đạo tròn mà không có sự bức xạ. Nhưng các phổ nguyên tử mà Bo tính toán trùng hợp tốt với các phổ thu được bằng con đường thực nghiệm. Ví dụ trong quang phổ nguyên tử của hiđro và các vạch trong vùng tử ngoại có liên quan với các bước chuyển electron từ những quỹ đạo được phép xa hơn về quỹ đạo đầu tiên kể từ hạt nhân. Các vạch trong vùng nhìn thấy được của quang phổ (xem h.6) tương ứng với các bước chuyển của electron từ quỹ đạo thứ ba (H_α), thứ tư (H_β) và thứ năm (H_γ) về quỹ đạo thứ hai. Trong vùng hồng ngoại của quang phổ hiđro, các vạch có liên quan với những bước chuyển của electron từ các quỹ đạo được phép xa hơn về quỹ đạo thứ ba v.v...

Như vậy, thuyết Bo không những chỉ giải thích bản chất vật lí đối với tính chất vạch của phổ nguyên tử như là kết quả của sự chuyển electron từ quỹ đạo được phép này về quỹ đạo được phép khác của nguyên tử, mà còn cho phép tính vị trí của các vạch trong quang phổ.

Về sau, thuyết Bo có thêm những điểm bổ sung, cho phép electron trong nguyên tử chuyển động không những theo quỹ đạo tròn, mà còn theo các quỹ đạo bầu dục nằm trong không gian theo cách khác nhau. Tuy có những điểm bổ sung và hoàn thiện, thuyết Bo vẫn không thể giải thích được một số tính chất của các nguyên tử nhiều electron.

§15. NHỮNG QUAN ĐIỂM HIỆN ĐẠI VỀ CẤU TRÚC NGUYÊN TỬ

Điện tử không những có tính chất hạt, mà còn có tính chất sóng. Bản chất kép này của electron được thực nghiệm xác nhận năm 1927 đã buộc các nhà bác học phải tìm ra thuyết mới về cấu trúc nguyên tử có chú ý đến cả hai tính chất đó. Thuyết hiện đại về cấu trúc nguyên tử dựa trên lí thuyết của cơ học lượng tử.

Tính chất kép của electron thể hiện ở chỗ một mặt nó có tính chất của hạt (có khối lượng tĩnh xác định), mặt khác chuyển động của nó giống như sóng và có thể được mô tả bằng một biên độ xác định, bằng độ dài sóng và bằng tần số giao động v.v... Vì vậy không thể nói về một quỹ đạo xác định nào đó đối với sự chuyển động của electron, chỉ có thể suy luận về mật độ xác suất tìm thấy electron ở một điểm cho trước trong không gian.

Do đó, quỹ đạo electron không phải là một đường xác định đối với sự chuyển động của electron, mà là một phần không gian nào đó xung quanh hạt nhân, trong phạm vi đó xác suất có mặt của electron là cực đại. Nói cách khác, quỹ đạo electron không đặc trưng cho tính liên tục đối với sự rời chỗ của electron từ điểm này đến điểm kia, mà được xác định bằng xác suất tìm thấy electron ở một khoảng cách xác định kể từ hạt nhân.

Do đó electron không phải là dạng điểm vật chất, mà hình như "bị loang ra" toàn bộ thể tích của nguyên tử dưới dạng gọi là *đám mây* electron, đám mây này có vùng điện tích đặc và loãng. Khái niệm về electron như một đám mây điện tích là khái niệm đúng, nó cho biết một cách khá chính xác những đặc điểm trong tính chất của electron. Nhưng cần chú ý rằng đám mây electron không có giới hạn rõ rệt, mà ngay cả ở vùng cách xa hạt nhân vẫn còn tồn tại xác suất có mặt của electron. Để đặc trưng cho hình dạng đám mây electron người ta đưa ra khái niệm "obitan" thay cho khái niệm "quỹ đạo", chính là

để không nhầm lẫn sự chuyển động của electron với chuyển động của vật thể trong vật lí học cổ điển. Nhưng khi xét một cách đơn giản cấu trúc của nguyên tử, đôi khi người ta vẫn dùng thuật ngữ "quỹ đạo", và phải luôn luôn nhớ đến đặc điểm chuyển động của electron trong nguyên tử.

Theo các quan niệm hiện đại, trạng thái của electron trong nguyên tử được mô tả bằng *bốn số lương tử*. Số *lượng tử chính* n đặc trưng cho giá trị năng lượng của electron và chỉ có thể nhận những giá trị nguyên dương 1, 2, 3 v. v.. Khi số lượng tử chính tăng thì năng lượng của electron tăng lên. Trạng thái của electron ứng với giá trị xác định của số lượng tử chính được gọi là *mức năng lượng* của electron trong nguyên tử. Ngoài năng lượng của electron, số lượng tử chính còn xác định kích thước của đám mây electron : giá trị số lượng tử chính càng cao, thì đám mây electron càng lớn. Các electron được đặc trưng bằng cùng số lượng tử chính sẽ có các đám mây electron với kích thước gần bằng nhau. Vì vậy người ta mới nói đến sự tồn tại những lớp electron trong nguyên tử. Các lớp electron được kí hiệu bằng các chữ hoa của vần chữ cái La tinh **K, L, M, N, O,** đồng thời lớp **K** là lớp đầu tiên kể từ hạt nhân nguyên tử, ứng với nó là số lượng tử chính $n = 1$; lớp **L** là lớp thứ hai, lớp **M** là lớp thứ ba v.v... Các electron tạo thành một lớp có thể có năng lượng khác nhau chút ít và có các obitan với hình dạng khác nhau. Từ lí thuyết cơ học lượng tử chúng ta rút ra : khi tăng số lượng tử chính n thì số và đặc điểm của các obitan electron trong giới hạn của một lớp sẽ thay đổi. Số lượng *obitan* đối với mỗi giá trị n bằng bình phương số lượng tử chính (n^2)

Số lượng tử thứ hai l mô tả hình dạng đám mây electron và được gọi là số *lượng tử obitan (số lượng tử phụ)* . Với số lượng tử chính n cho trước số lượng obitan l có thể nhận các trị số nguyên bất kì từ 0 đến $n - 1$. Các obitan tương ứng được kí hiệu bằng các chữ nhỏ của vần chữ cái La tinh :

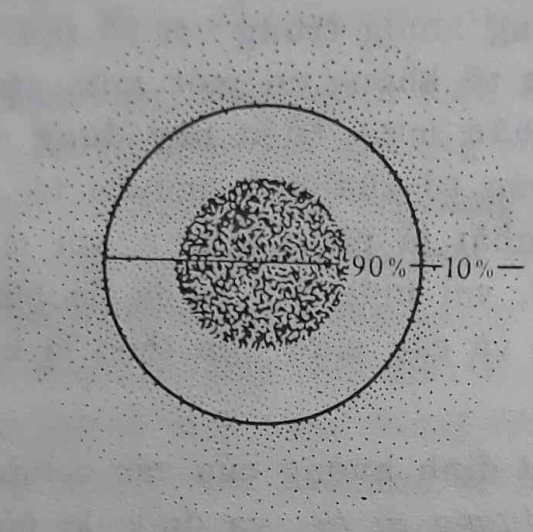
s (l =0), *p* (l = 1), *d* (l = 2), *f* (l = 3). Số lượng tử obitan phản ánh năng lượng của electron trong một *phân mức*. Các electron có số lượng tử obitan khác nhau sẽ khác nhau chút ít : năng lượng của chúng càng lớn khi số l càng nhỏ. Số phân mức có thể có trong mỗi mức năng lượng trùng với số thứ tự của lớp electron, nhưng trên thực tế không có một mức năng lượng nào chứa nhiều hơn bốn phân mức. Điều này đúng đối với trạng thái dừng của các nguyên tử của mọi nguyên tố. Ví dụ ứng với mức năng lượng thứ nhất là phân mức *s*, với mức thứ hai là hai phân mức : *s* và *p*, với mức thứ ba là ba phân mức : *s*, *p* và *d*, với mức thứ tư và các mức tiếp theo là bốn phân mức : *s*, *p*, *d* và *f*.

Số lượng tử thứ ba xác định sự định hướng của các ocbitan trong không gian, được gọi là *số lượng tử từ* và được kí hiệu là m. Với số lượng tử obitan cho trước l số lượng tử từ m có thể nhận các trị số nguyên tử $-l$ đến $+l$, kể cả số không. Nó quyết định số obitan trong cùng một lớp electron : một ocbitan *s* (m = 0), ba obitan *p*(m = − 1 ; 0 ; + 1), năm obitan *d* (m = − 2 ; − 1 ; 0 ; + 1 ; + 2) *bảy obitan f*(m = − 3 ; − 2 ; − 1 ; 0 ; + 1 ; + 2 ; + 3). Các obitan với số lượng tử từ khác nhau, nhưng với các số lượng tử chính và phụ như nhau đều có cùng năng lượng. Số lượng tử từ là vectơ, do đó tương ứng với nó không những là trị số xác định, mà còn là hướng biểu diễn bằng các dấu (+) và (−).

Số lượng tử thứ tư được gọi là *spin* và được kí hiệu là m_s. Trước đây người ta gắn nó cho sự quay của electron xung quanh trục của mình, nhưng hiện nay người ta không cho nó một hình ảnh rõ ràng, mà coi nó là một đại lượng thuần túy cơ lượng tử. Spin của electron có thể có hai trị số : + 1/2 và − 1/2.

§16. HÌNH DẠNG CÁC ĐÁM MÂY ELECTRON

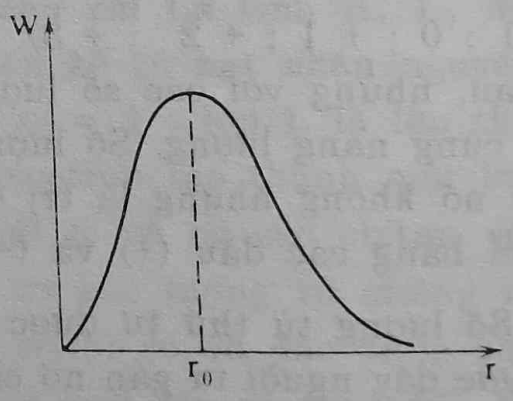
Đám mây electron không có giới hạn rõ rệt trong không gian, vì vậy các khái niệm về kích thước và hình dạng của đám mây



Hình 7. Đám mây electron của electron 1s.

electron đòi hỏi phải được giải thích đặc biệt. Chúng ta chú ý đến h.7, ở đó biểu diễn đám mây electron của nguyên tử hiđro. Trong đám mây này có thể tìm được những bề mặt, ở đó mật độ electron có giá trị như nhau. Trong trường hợp nguyên tử hiđro đó là những mặt cầu, phía trong các mặt này chứa một phần lớn hơn hoặc nhỏ hơn của đám mây electron. Nếu bề mặt đó bao gồm 90% điện tích và khối lượng của electron, thì nó được gọi là *bề mặt giới hạn*. Kích thước và hình dạng của bề mặt giới hạn được coi như là kích thước và hình dạng của đám mây electron.

Chúng ta xét sự phụ thuộc xác suất (W)* có mặt electron ở một điểm không gian cho trước vào khoảng cách từ điểm đó đến hạt nhân (r) ở ví dụ *electron 1s* của nguyên tử hiđro. Số 1 chỉ số lượng tử chính của electron đó n = 1, còn chữ s cho biết số lượng tử obitan của nó bằng không ; $l = 0$. H.8 cho biết rằng xác suất tìm



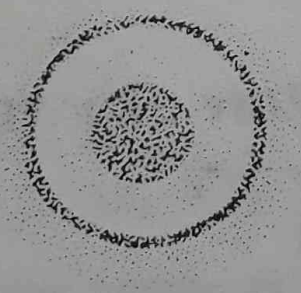
Hình 8. Xác suất có mặt electron 1s một điểm không gian cho trước, tùy thuộc vào khoảng cách từ điểm đó đến hạt nhân.

*$W = 4\pi r^2 \psi^2$, W là xác suất tìm thấy electron, r là khoảng cách từ hạt nhân nguyên tử, ψ là hàm sóng ứng với biên độ của quá trình sóng.

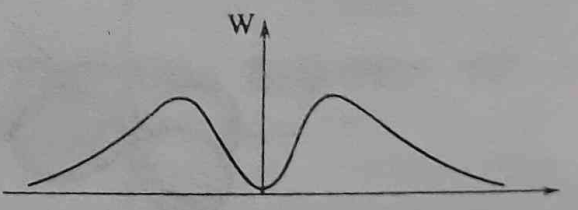
thấy electron ở những khoảng cách nhỏ, cũng như ở những khoảng cách lớn kể từ hạt nhân đều gần bằng không.

Ở một khoảng cách r_o nào đó, xác suất có mặt của electron là cực đại. Đối với nguyên tử hiđro khoảng cách này trùng với bán kính của quỹ đạo Bo thứ nhất và bằng 0,529 Å. Nhưng cần nhớ rằng theo Bo thì đại lượng này cho biết khoảng cách từ electron đến hạt nhân, còn theo các quan điểm cơ lượng tử thì khoảng cách đó ứng với *xác suất cực đại* tìm thấy electron. Do đó, khác với mô hình nguyên tử Bo, electron có thể nằm cách nhân những khoảng cách khác, nhỏ hơn hoặc lớn hơn 0,529 Å. Đặc điểm của sự phụ thuộc W vào r đối với electron 1*s* cho thấy rằng đám mây electron của electron 1s có đối xứng cầu, nghĩa là có dạng hình cầu, tâm là hạt nhân. Các electron *s* với số lượng tử chính $n = 2, 3, 4,...$ cũng có đối xứng cầu. Khi số lượng tử chính tăng lên, thì khoảng cách để xác suất có mặt của electron là lớn nhất cũng tăng lên, còn đám mây electron trở nên loãng ra hơn. H.9 là sơ đồ đám mây electron của obitan 2*s* (của electron 2*s*).

Đối với các electron 2*p* (số lượng tử chính n = 2, số lượng tử obitan $l = 1$) đường cong chỉ sự phụ thuộc xác suất tìm thấy electron (W) vào khoảng cách r có cực đại (xem h. 10)

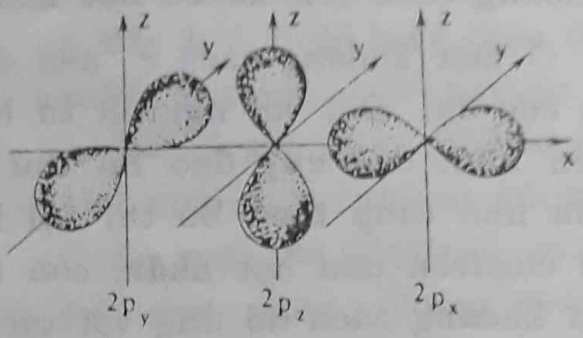


Hình 9. Đám mây electron của electron 2s.

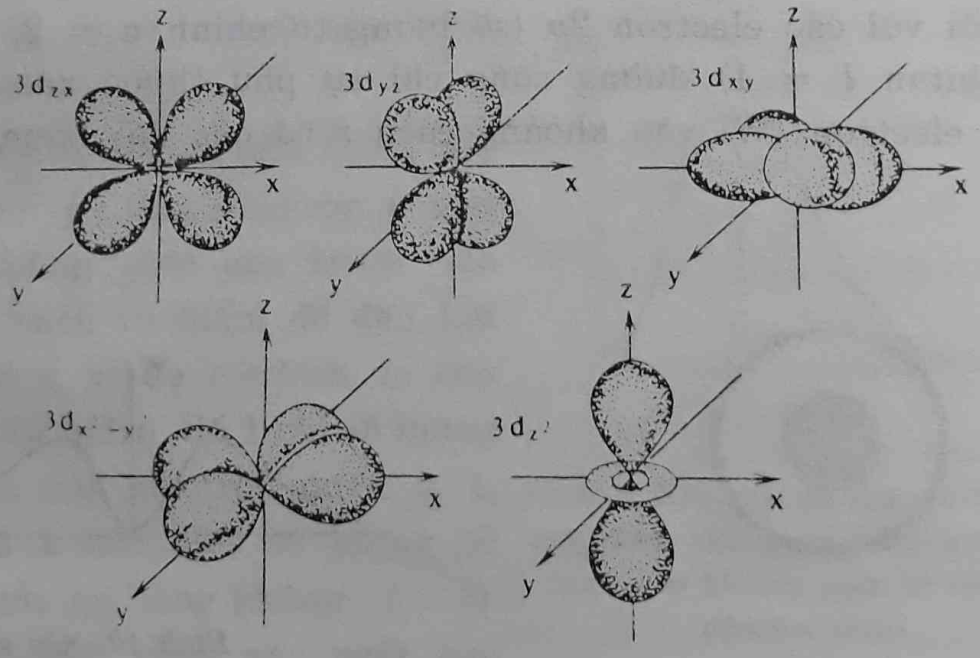


Hình 10. Xác suất có mặt của electron 2*p* ở một điểm không gian cho trước, tùy thuộc vào khoảng cách từ điểm đó đến hạt nhân.

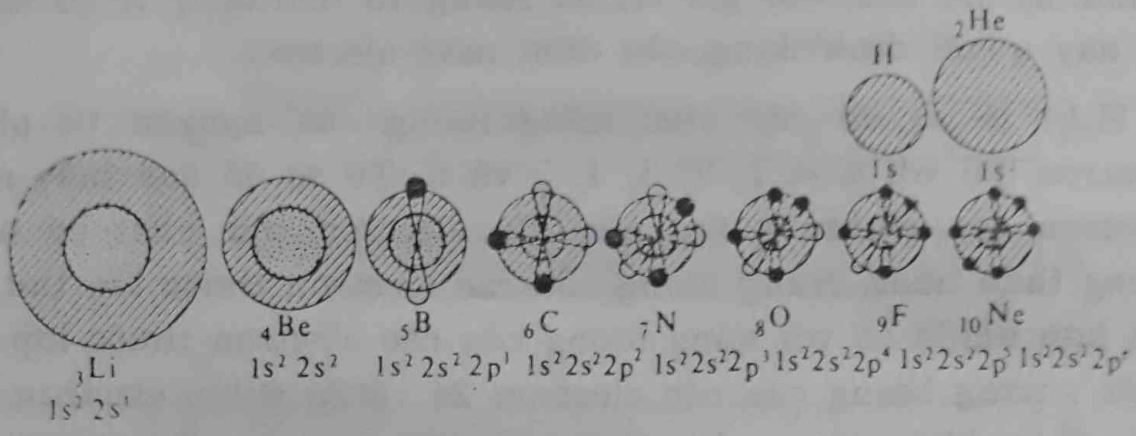
Tương ứng với sự phân bố xác suất tìm thấy electron $2p$ nêu trên là hình dạng đám mây electron giống quả lê kép hoặc hình số tám. Số lượng tử từ của các electron $2p$ có thể có ba giá trị : -1 ; 0 và $+1$, tương ứng với sự định hướng "số tám" dọc theo ba trục tọa độ : x, y, z. Nói cách khác, ba đám mây electron p định hướng trong không gian theo những hướng thẳng góc với nhau. Vì vậy ba đám mây electron $2p$ được kí hiệu là : $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Các electron của cả ba obitan $2p$ đều có năng lượng như nhau. Hình dạng đám mây electron của các obitan $2p$ được trình bày ở h. 11. Giống như trong trường hợp các electron s, các obitan p cũng trở nên loãng hơn khi số lượng



Hình 11. Biểu diễn sơ đồ đám mây electron của các electron $2p$



Hình 12. Biểu diễn sơ đồ đám mây electron $3d$.



Hình 13. Sơ đồ mô hình nguyên tử của các nguyên tố thuộc hai chu kì đầu

tử chính tăng lên, nhưng vẫn giữ nguyên sự đối xứng - giống con số tám.

Đối với các electron 3d (số lượng tử chính $n = 3$, số lượng tử obitan $l = 2$) có thể có năm cách sắp xếp không gian các đám mây electron, ứng với năm giá trị của số lượng tử từ m : -2 , -1 , 0, $+1$, $+2$. Các đám mây electron của các electron 3*d* được trình bày ở h. 12. Tất cả các electron của các obitan 3*d* đều có năng lượng như nhau.

Mô hình nguyên tử của các nguyên tố thuộc hai chu kì đầu được trình bày có tính chất sơ đồ ở h. 13.

§17. CẤU TRÚC VỎ ELECTRON CỦA NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

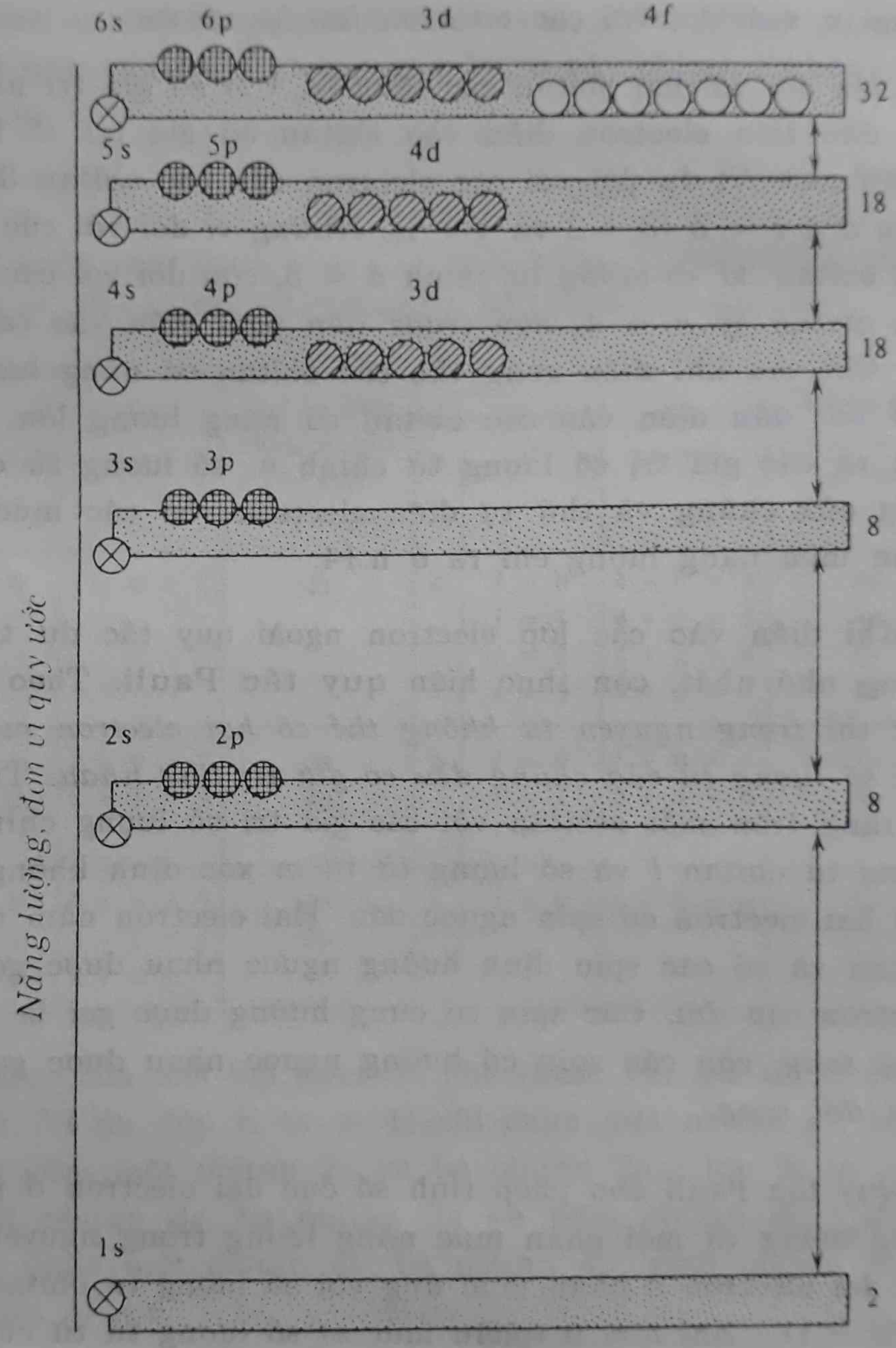
Trong nguyên tử hiđro chỉ có lực hút của hạt nhân tích điện dương tác dụng lên electron. Trong nguyên tử nhiều electron còn có lực đẩy tương hỗ của các electron của các lớp bên trong nguyên tử làm yếu lực hút giữa hạt nhân và electron bên ngoài, hình như chúng *chắn* hạt nhân và electron bên ngoài. Khi đó tác dụng chắn sẽ khác nhau đối với các electron có dạng đám

mây khác nhau. Vì vậy trong các nguyên tử nhiều electron năng lượng của electron phụ thuộc không những vào số lượng tử chính n, mà còn vào giá trị số lượng tử obitan *l*, vì số lượng tử này quyết định dạng của đám mây electron.

H.14 là sơ đồ các mức năng lượng của nguyên tử nhiều electron đối với n = 1, 2, 3, 4, 5 và 6. Từ sơ đồ này thấy rằng electron của obitan *s* tạo nên lớp electron thứ nhất có năng lượng thấp nhất. Năng lượng của các electron thuộc lớp thứ hai lớn hơn nhiều so với năng lượng của các electron thuộc lớp thứ nhất ; năng lượng của các electron 2*s* và 2*p* ở lớp electron thứ hai có sự khác nhau nhỏ. Các mức năng lượng của tất cả các obitan thuộc lớp electron thứ ba còn cao hơn. Nhưng khi chuyển sang lớp electron thứ tư và các lớp tiếp theo thì quy tắc này không được tuân theo : các obitan riêng rẽ của lớp tiếp theo có năng lượng nhỏ hơn so với các ocbitan cao nhất của lớp trước. Ví dụ, từ sơ đồ nêu trên thấy rằng obitan 4*s* có năng lượng nhỏ hơn so với obitan 3*d* của lớp trước. Nói chung, năng lượng của các electron thuộc obitan (n - 1) *d* luôn luôn lớn hơn năng lượng của các electron thuộc obitan n*s* và nhỏ hơn năng lượng của các electron thuộc obitan n*p*. Năng lượng của các electron 4*f* cao hơn năng lượng của các electron 5*s*, 5*p* và 6*s*.

Việc điền vào các lớp electron của nguyên tử ở trạng thái dừng (không bị kích thích) tuân theo *quy tắc dự trữ năng lượng nhỏ nhất,* theo quy tắc này *năng lượng cực tiểu trong số các năng lượng có thể có của electron ứng với trạng thái bền nhất của nó trong nguyên tử.* Vì vậy việc điền vào các lớp electron được bắt đầu từ những mức có năng lượng thấp nhất.

Nhà bác học Xô viết V. M Cletkopxki đã xác nhận rằng năng lượng của electron tăng khi tổng các số lượng tử chính và số lượng obitan (n + l) tăng. Theo **quy tắc Cletkopxki** sự điền vào các lớp electron xảy ra theo trật tự tăng tổng các số lượng tử chính và số lượng tử obitan (n + l). Ví dụ, đối với các electron 3d tổng (n + l) bằng 3 + 2 = 5, đối với các electron



Hình 14. Sơ đồ các mức năng lượng của nguyên tử nhiều electron

thuộc obitan 4*s* tổng số bằng 4 + 0 = 4. Vì vậy electron đầu tiên điền vào obitan 4*s*, sau đó điền vào obitan 3*d*. Đối với các electron của obitan 4*f* tổng $(n + l)$ bằng 4 + 3 = 7, lớn hơn tổng $(n + l)$ đối với các electron 5*s*, 5*p* và 6*s*.

Nếu đối với hai obitan các tổng $(n + l)$ có giá trị như nhau, thì đầu tiên electron điền vào obitan có giá trị số lượng tử chính nhỏ. Ví dụ đối với các electron của các obitan 3*d* và 4*p*, tổng $n + l = 5$ (3 + 2 và 4 + 1). Nhưng vì đối với các electron của obitan 3*d* số lượng tử chính $n = 3$, còn đối với các electron của obitan 4*p* $n = 4$, nên trước tiên phải điền vào các obitan 3*d*. Chỉ sau khi điền xong vào các obitan có năng lượng nhỏ, mới bắt đầu điền vào các obitan có năng lượng lớn. Bảng 1 đưa ra các giá trị số lượng tử chính n, số lượng tử obitan l, tổng của chúng và thứ tự điền electron vào các mức và các phân mức năng lượng chỉ ra ở h.14.

Khi điền vào các lớp electron ngoài quy tắc dự trữ năng lượng nhỏ nhất, còn thực hiện **quy tắc Pauli.** Theo quy tắc này thì *trong nguyên tử không thể có hai electron mà tất cả bốn số lượng tử của chúng đều có giá trị như nhau.* Từ đó rút ra rằng trên mỗi ocbitan với các giá trị số lượng chính n, số lượng tử obitan l và số lượng tử từ m xác định không thể có quá hai electron có spin ngược dấu. Hai electron nằm trên một obitan và có các spin định hướng ngược nhau được gọi là hai electron *cặp đôi.* Các spin có cùng hướng được gọi là các *spin song song*, còn các spin có hướng ngược nhau được gọi là các *spin đối song.*

Quy tắc Pauli cho phép tính số cực đại electron ở mỗi mức năng lượng và mỗi phân mức năng lượng trong nguyên tử. Số cực đại electron ở phân mức ứng với số lượng tử obitan l bằng $2(2l + 1)$. Khi $l = 0$ (phân mức *s*) số lượng tử từ cũng bằng không. Do đó, ở phân mức *s* chỉ có cả thảy một obitan, và số cực đại electron ở phân mức *s* của mỗi lớp electron bằng hai. Khi $l = 1$ (phân mức *p*) số lượng tử từ m có thể nhận ba

giá trị. Ở ba obitan p không thể có quá sáu electron. Khi $l = 2$ (phân mức d) số lượng tử từ có thể nhận năm giá trị và do đó ở năm obitan d có thể có đến mười electron. Như vậy, ở một obitan s có không quá hai electron, ở ba obitan p không quá 6, ở năm obitan d không quá 10, ở bảy obitan f không quá 14 electron.

Bảng 1

THỨ TỰ ĐIỀN ELECTRON VÀO CÁC MỨC NĂNG LƯỢNG THEO TỔNG CÁC SỐ LƯỢNG TỬ CHÍNH VÀ SỐ LƯỢNG TỬ OBITAN

n	l	$n + l$	Thứ tự điền electron vào các mức năng lượng	n	l	$n + l$	Thứ tự điền electron vào các mức năng lượng
1	$l = 0$	$1 + 0 = 1$	1s	4	$l = 0$ $l = 1$ $l = 2$ $l = 3$	$4 + 0 = 4$ $4 + 1 = 5$ $4 + 2 = 6$ $4 + 3 = 7$	3d 4p 5s 4d
2	$l = 0$ $l = 1$	$2 + 0 = 2$ $2 + 1 = 3$	2s 2p	5	$l = 0$ $l = 1$ $l = 2$	$5 + 0 = 5$ $5 + 1 = 6$ $5 + 2 = 7$	5p 6s 4f
3	$l = 0$ $l = 1$ $l = 2$	$3 + 0 = 3$ $3 + 1 = 4$ $3 + 2 = 5$	3s 3p 4s	6	$l = 0$	$6 + 0 = 6$	5d

Cấu trúc của mỗi lớp electron phụ thuộc vào giá trị số lượng tử chính. Ví dụ, lớp K ($n = 1$) chỉ chứa một obitan s ; lớp L ($n = 2$) gồm một obitan $2s$ và ba obitan $2p$; lớp M ($n = 3$) gồm một obitan $3s$, ba obitan $3p$ và năm obitan $3d$; lớp N ($n = 4$) chứa một obitan $4s$, ba obitan $4p$, năm obitan $4d$ và bẩy obitan $4f$ v.v...

Dung lượng electron của một lớp được xác định bằng số lượng cực đại electron trong lớp electron đó và được mô tả bằng công thức :

$$N = 2n^2 ,$$

N là số lượng cực đại electron với số lượng tử chính n. Số lượng cực đại electron trong mỗi lớp tính theo công thức này bằng : 2 electron đối với lớp K ; 8 đối với lớp L ; 18 đối với lớp M ; 32 electron đối với lớp N v.v...

Sự phân bố electron vào các lớp và các obitan được gọi là *cấu hình* electron. Khi viết cấu hình electron người ta viết giá trị số lượng tử chính, sau đó viết các chữ s, p, d, f v.v... – giá trị số lượng tử obitan ; ở trên, bên phải của chữ người ta viết số electron thuộc các obitan đó. Ví dụ viết $2p^4$ có nghĩa là ở lớp obitan thứ hai trên các obitan p có bốn electron. Thứ tự điền electron vào các obitan của các lớp electron khác nhau có thể biểu diễn như sau :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2..$$

Ở công thức rút gọn biểu diễn sự phân bố các electron trong nguyên tử, thường người ta chỉ ghi số electron trong mỗi lớp electron. Để làm ví dụ chúng ta xét sự phân bố các electron của nguyên tử clo vào các obitan. Số thứ tự của clo trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố là 17. Điều đó có nghĩa là điện tích dương của hạt nhân nguyên tử clo được cân bằng bởi 17 electron. Hai electron sẽ điền vào lớp K, lớp electron thứ hai có thể chứa 8 electron, 7 electron còn lại được điền vào lớp thứ ba M. Dung lượng của lớp này là 18 electron , do đó nó hoàn toàn đủ để nhận 7 electron. Cấu hình electron của nguyên tử clo được viết như sau ; $_{17}$Cl – 2,8,7.

§18. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN Đ.I.MENĐELEEP

Người ta phân loại các nguyên tố hóa học dựa vào kiến thức đã tích lũy được về các tính chất của chúng. Tới thời gian Menđeleep phát minh ra định luật tuần hoàn mới chỉ biết được trên 60 nguyên tố. Nhiều nhà hóa học đã có ý định hệ thống

hóa các nguyên tố. Đó là Săng Cuôctoa ở Pháp. Maye và Đoberâyne ở Đức. Niulen ở Anh v.v... Ví dụ, Niulen đã nhận thấy rằng khi sắp xếp các nguyên tố theo trật tự tăng khối lượng nguyên tử của chúng thì tính chất hóa học của nguyên tố thứ tám tương tự với tính chất của nguyên tố thứ nhất. Ông gọi tên quy luật này là *định luật bát tử*. Đoberâyne lập những *bộ ba* gồm những nguyên tố giống nhau về mặt hóa học và chỉ rằng trong các bộ ba khối lượng nguyên tử của nguyên tố giữa gần bằng trung bình cộng khối lượng nguyên tử của hai nguyên tố ở hai bên. Săng Cuôctoa sắp xếp các nguyên tố theo trật tự tăng khối lượng nguyên tử theo đường xoắn ốc bao quanh một hình trụ. Khi đó các nguyên tố giống nhau nằm ở dưới nhau. Sau khi sắp xếp các nguyên tố theo trật tự tăng khối lượng nguyên tử của chúng. Maye thu được sáu nhóm các nguyên tố tương tự. Nhưng từ những sự tương tự riêng rẽ đó không ai trong các nhà nghiên cứu kể trên có thể thấy được đó là một trong những định luật cơ sở của hóa học. Vấn đề này được giải quyết một cách xuất sắc vào năm 1869 bởi nhà bác học Nga Thiên tài Đơmitri Ivanovich Menđeleep (1834 - 1907). *Định luật tuần hoàn* do ông phát minh và *hệ thống tuần hoàn các nguyên tố* được xây dựng dựa trên định luật này là cơ sở của hóa học hiện đại.

Khi nghiên cứu tính chất của các nguyên tố hóa học, Đ. I. Menđeleep đi đến kết luận rằng nhiều tính chất được quyết định bởi khối lượng nguyên tử của chúng. Vì vậy theo ông cơ sở của sự hệ thống hóa các nguyên tố là khối lượng nguyên tử, đó là một tính chất "chính xác, đo được và không có gì phải nghi ngờ". Theo ý Menđeleep, "khối lượng của chất là một tính chất của nó, mà tất cả các tính chất khác phải phụ thuộc vào tính chất này". Vì vậy trước tiên hoặc dĩ nhiên là phải tìm sự phụ thuộc một mặt giữa tính chất và sự giống nhau của các nguyên tố, và mặt khác giữa tính chất và khối lượng nguyên tử của chúng.

Menđeleep xếp tất cả các nguyên tố biết được vào thời bấy giờ theo trật tự tăng khối lượng nguyên tử của chúng và nhận

thấy rằng trong dãy thu được có sự tuần hoàn về tính chất của các nguyên tố. Ví dụ, trong dãy Li đến F khi tăng khối lượng nguyên tử thì thấy có sự biến đổi theo quy luật tính chất hóa học của các nguyên tố và các hợp chất của chúng.

Liti là kim loại điển hình, ở nguyên tố berili tiếp sau nó tính chất kim loại thể hiện yếu hơn nhiều. Căn cứ theo khối lượng nguyên tử thì sau berili là bo, nguyên tố có tính chất phi kim. Trong dãy các nguyên tố từ cacbon đến flo, tính chất phi kim tăng lên, và flo là phi kim điển hình. Nguyên tố natri tiếp sau flo có tính chất khác hẳn flo, nhưng lại rất giống liti. Khi chuyển từ natri đến clo lại thấy có sự yếu dần tính chất kim loại và tăng dần tính chất phi kim. Sự lặp lại tuần hoàn không chỉ xảy ra đối với tính chất hóa học của các nguyên tố, mà còn đối với các dạng hợp chất của chúng. Ví dụ liti tạo với oxi hợp chất có thành phần Li_2O, hợp chất của natri với oxi Na_2O có dạng tương tự. Đ. I.Menđeleep đã phát biểu định luật do ông phát minh như sau : *tính chất của các đơn chất, cũng như dạng và tính chất các hợp chất của các nguyên tố phụ thuộc tuần hoàn vào khối lượng nguyên tử của các nguyên tố.*

Dạng đầu tiên của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố được Đ. I.Menđeleep công bố năm 1869. Nhà bác học xếp tất cả các nguyên tố theo trật tự tăng khối lượng nguyên tử của chúng, nhưng tính toán sao cho các nguyên tố tương tự nhau về tính chất được nằm dưới nhau.

Menđeleep gộp những nguyên tố giống nhau nằm trong một cột thẳng đứng vào một nhóm. Dãy liên tiếp các nguyên tố, ở đó tính chất của chúng biến đổi một cách có quy luật từ kim loại điển hình đến phi kim điển hình được gọi là *chu kì*.

Hiện nay người ta biết được nhiều dạng của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, nhưng thuận tiện nhất là bảng do Menđeleep đưa ra. Về sau, một số bổ sung được đưa vào dạng bảng đầu tiên. Một phần của những bổ sung đó được bản thân Đ. I. Menđeleep đưa ra.

Hệ thống tuần hoàn hiện đại các nguyên tố hóa học Đ.I. Menđeleep gồm bảy chu kì và tám nhóm (xem bảng). Hiện nay bảng gồm 105 nguyên tố. Khi xây dựng hệ thống tuần hoàn với cơ sở là khối lượng nguyên tử, không phải Đ.I. Menđeleep không chú ý đến các tính chất hóa học của chúng. Ví dụ trong một số trường hợp quy tắc tăng khối lượng nguyên tử không được tuân theo. Chẳng hạn, telu có khối lượng nguyên tử lớn hơn khối lượng nguyên tử của iôt, nhưng lại đứng trước iôt. Nếu đặt ngược lại, thì iôt phải nằm trong một nhóm với lưu huỳnh chứ không phải với clo, là nguyên tố rất giống với nó. Điều này cũng áp dụng cho cặp nguyên tố kali - agon. Khối lượng nguyên tử của kali nhỏ hơn khối lượng nguyên tử của agon, nhưng Đ.I Menđeleep vẫn xếp kali sau agon, vì vậy kali mới nằm trong cùng nhóm với các kim loại kiềm khác.

Khi lập hệ thống tuần hoàn, Đ.I. Menđeleep phải vượt không ít khó khăn : một số nguyên tố lúc bấy giờ chưa được tìm ra, tính chất của một số nguyên tố khác còn ít được nghiên cứu, khối lượng nguyên tử của một số nguyên tố được xác định không đúng.

Đ. I. Menđeleep đã tin tưởng sâu sắc vào tính đúng đắn của định luật do ông tìm ra, ông tin chắc rằng định luật tuần hoàn phản ánh được thực tế khách quan. Dựa vào hệ thống tuần hoàn Đ.I. Menđeleep đã sửa đổi lại khối lượng nguyên tử của nhiều nguyên tố, đoán trước được sự tồn tại trong thiên nhiên của một số nguyên tố chưa được tìm ra, và thậm chí đã mô tả được tính chất của các nguyên tố đó và của các hợp chất của chúng. Trong vòng mười lăm năm sau người ta lần lượt tìm ra được những nguyên tố mà Menđeleep đã đoán trước. Năm 1875 một người Pháp tên là Lơcôcđơ Boabôđran đã tìm ra được nguyên tố số 31, gọi là gali ; năm 1879 một người Thụy điển là Niuxơn đã tìm ra nguyên tố số 21 và gọi tên là scanđi ; năm 1886 một người Đức tên là Vinele đã tìm ra nguyên tố số 32 và đặt tên là giecmani.

Menđeleep đã suy ra lí tính và hóa tính của ba nguyên tố đó dựa trên tính chất của các nguyên tố nằm xung quanh chúng trong bảng. Ví dụ, ông tính khối lượng nguyên tử và khối lượng riêng của nguyên tố 21 bằng cách lấy trung bình cộng các khối lượng nguyên tử và các khối lượng riêng của bo, ytri, canxi và titan.

Để làm ví dụ, dưới đây chúng ta đưa ra các tính chất của nguyên tử giecmani với số thứ tự 32, các tính chất này được Đ. I. Menđeleep nói trước và về sau được Vincle xác nhận bằng thực nghiệm.

Các tính chất của nguyên tố số 32 được Menđeleep đoán trước năm 1871 :	**Các tính chất của Giecmani được xác định bằng thực nghiệm năm 1886 :**
khối lượng nguyên tử : 72, kim loại mầu xám khó nóng chảy ;	khối lượng nguyên tử : 72,6 : kim loại mầu xám khó nóng chảy ;
khối lượng riêng : 5,5g/cm^3 ; phải điều chế bằng cách dùng hiđro khử oxit ; công thức của oxit : EO_2 khối lượng riêng của oxit : 4,7 g/cm^3	khối lượng riêng : 5,35g/cm^3 ; được điều chế bằng cách dùng hiđro khử oxit ; công thức của oxit : GeO_2 ; khối lượng riêng của oxit : 4,7g/cm^3
clorua ECl_4 chất lỏng ;	clorua $GeCl_4$ là chất lỏng ;
khối lượng riêng của ECl_4 1,9g/cm^3 ; nhiệt độ sôi của ECl_4 : 90°C.	khối lượng riêng của $GeCl_4$: 1,887g/cm^3 ; nhiệt độ sôi của $GeCl_4$: 90°C.

Do tìm ra được những nguyên tố mà Menđeleep đoán trước và do sự trùng nhau giữa những tính chất do ông nói trước với những tính chất xác định được bằng thực nghiệm, nên định luật tuần hoàn đã được mọi người thừa nhận.

Cần nhận thấy rằng Menđeleep đã nghi ngờ khả năng chuyển đột ngột từ những phi kim loại động là các halogen tới những

kim loại kiềm. Ông cho rằng sự chuyển đó phải êm dịu hơn. Ngay lập tức sự tiên đoán khoa học đó của Menđeleep được thực hiện : các khí trơ đã được tìm ra. Đối với chúng không có những chỗ trống trong hệ thống tuần hoàn, nên chúng được tách ra thành một nhóm độc lập. Để nhấn mạnh tính trơ hóa học của các nguyên tố đó, nhóm này được gọi là nhóm không.

Trong hệ thống tuần hoàn hiện đại các nguyên tố khí trơ được đưa vào nhóm VIII.

§19. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I. MENĐELEEP

Hệ thống tuần hoàn hiện đại các nguyên tố có bảy chu kì, trong số đó mỗi chu kì I, II, III chứa một dãy nguyên tố và được gọi là các *chu kì nhỏ*, còn các chu kì IV, V, VI và VII được gọi là các *chu kì lớn*. Mỗi chu kì IV, V và VI chứa hai dãy nguyên tố, chu kì VII chưa kết thúc. Trừ chu kì I chỉ chứa hai nguyên tố ra, còn tất cả các chu kì đều được bắt đầu bằng một kim loại kiềm và kết thúc bằng một khí trơ.

Ở các chu kì lớn sự chuyển các tính chất từ kim loại hoạt động sang khí trơ xảy ra đều đặn hơn so với ở các chu kì nhỏ. Các chu kì lớn gồm các dãy *chẵn* và *lẻ*.

Ở các chu kì này có tính tuần hoàn kép : ngoài biến thiên tính chất từ kim loại kiềm đến khí trơ đặc trưng cho tất cả các chu kì ra, còn có sự biến đổi các tính chất trong giới hạn của dãy chẵn và trong giới hạn của dãy lẻ. Ví dụ ở dãy chẵn của chu kì IV hóa trị thay đổi từ một ở kali đến bảy ở mangan : sau bộ ba sắt - coban - niken cũng xảy ra sự biến đổi hóa trị như thế ở dãy lẻ : từ một ở đồng đến bảy ở brôm. Tính tuần hoàn kép cũng có ở các chu kì lớn khác.

Ở các nguyên tố thuộc dãy chẵn tính chất kim loại chiếm ưu thế và nó yếu dần từ trái qua phải. Ở các dãy lẻ tính chất kim loại yếu đi rõ rệt và tính chất phi kim tăng lên.

Chiếm vị trí đặc biệt trong hệ thống tuần hoàn là nguyên tố số 57 (lantan) và 14 nguyên tố tiếp sau nó, chúng được gọi chung là các *lantanoit*. Về tính chất hóa học các nguyên tố này giống lantan và rất giống nhau. Vì vậy trong hệ thống tuần hoàn lantan và các lantanoit được xếp vào một ô. Tương tự, nguyên tố số 89 (actini) và 14 nguyên tố tiếp sau nó được gọi là các *actinoit* và cũng được xếp vào một ô của chu kì VII. Menđeleep gọi các nguyên tố của các chu kì II và III là các nguyên tố điển hình. Các nguyên tố thuộc các dãy chẵn tạo thành các phân nhóm phụ.

Về tính chất hóa học, các nguyên tố phân nhóm chính rất khác các nguyên tố phân nhóm phụ. Sự khác nhau này thấy rất rõ ở nhóm VII. Ở đây các nguyên tố của phân nhóm chính thể hiện rõ rệt tính chất phi kim trong khi đó tính chất kim loại lại đặc trưng đối với các nguyên tố của phân nhóm phụ.

Thường thường số thứ tự của nhóm chỉ hóa trị cao nhất của nguyên tố theo oxi. Có một số ngoại lệ đối với các nguyên tố của phân nhóm đồng và nhóm VIII. Ví dụ, đồng, bạc và vàng tạo thành những hợp chất trong đó hóa trị của các nguyên tố này đạt đến 3. Trong số các nguyên tố của nhóm VIII hóa trị 8 chỉ thể hiện ở osmi và ruteni. Ở nhóm VII flo chỉ có hóa trị 1, còn hóa trị cao nhất theo oxi đối với các halogen khác bằng 7.

Các nguyên tố phân nhóm chính còn có hóa trị theo hiđro. Các nguyên tố của các nhóm IV, V, VI và VII tạo thành các hợp chất hiđro dễ bay hơi. Khi chuyển từ các nguyên tố nhóm IV sang các nguyên tố nhóm VII, hóa trị theo hiđro giảm từ 4 đến 1. Ngược lại, theo thứ tự chuyển như trên hóa trị của các nguyên tố đó theo oxi tăng từ 4 đến 7. Khi đó tổng các hóa trị theo oxi và theo hiđro đối với các phi kim thuộc những nhóm đó bằng 8. Do đó, khi biết hóa trị của nguyên tố theo oxi, thì có thể xác định được hóa trị của nó theo hiđro (và ngược lại). Ví dụ, lưu huỳnh nằm ở nhóm sáu của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, do đó hóa trị cao nhất của nó theo

oxi bằng 6, còn hóa trị của nó theo hiđro bằng 2. Hợp chất của lưu huỳnh với hiđro phải có công thức H_2S.

Ở các nhóm, khi tăng khối lượng nguyên tử của nguyên tố, thì tính chất kim loại của nó tăng lên. Điều này thể hiện đặc biệt rõ rệt ở các phân nhóm chính. Tính chất kim loại thể hiện mạnh nhất ở franxi và xezi, tính chất phi kim thể hiện mạnh nhất ở flo.

Như vậy, trong hệ thống tuần hoàn tính chất của các nguyên tố (khối lượng nguyên tử, hóa trị, đặc điểm của các hợp chất hóa học v.v.) thay đổi theo chu kì, cũng như theo nhóm. Do đó, vị trí của mỗi nguyên tố trong bảng được xác định bởi các tính chất của nó, và ngược lại, mỗi vị trí được đặc trưng bằng một tổ hợp các tính chất xác định. Điều này cho phép nói trước một cách khá chính xác các tính chất của nguyên tố, nếu biết được vị trí của nó trong bảng.

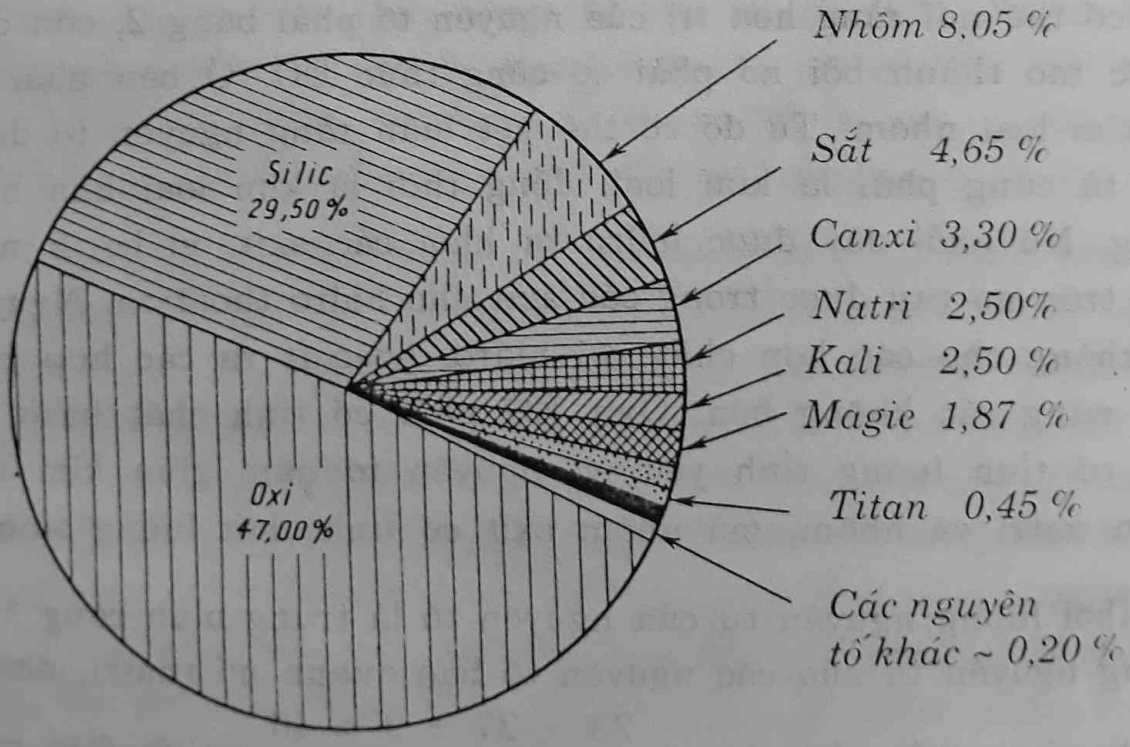
Chúng ta xét, ví dụ, nguyên tố có số thứ tự 12. Nếu chú ý đến vị trí của nguyên tố đó ở nhóm II của hệ thống tuần hoàn, thì có thể nói rằng hóa trị của nguyên tố phải bằng 2, còn oxit được tạo thành bởi nó phải có công thức EO. Ở bên phải nó là kim loại nhôm. Từ đó có thể kết luận rằng nguyên tố đang mô tả cũng phải là kim loại, đồng thời là kim loại khá hoạt động. Nó phải đẩy được hiđro ra khỏi các axit, vì berili nằm bên trên nó tan được trong các axit cho hiđro thoát ra. Nguyên tố không cho các hợp chất với hiđro, hoặc ít ra các hợp chất này cũng rất không bền. Oxit EO phải có tính chất bazơ, có thể có tính lưỡng tính yếu, vì nguyên tố nằm giữa kim loại kiềm natri và nhôm, mà nhôm oxit có tính chất lưỡng tính.

Khối lượng nguyên tử của nguyên tố là trung bình cộng khối lượng nguyên tử của các nguyên tố bao quanh nó (natri, nhôm, berili và canxi) phải bằng $\frac{23 + 27 + 9 + 40}{4} = 25$. Các tính chất của nguyên tố được xác định bằng cách trên khá phù hợp

với các tính chất của magie, là nguyên tố chiếm vị trí này trong hệ thống tuần hoàn.

Tính phổ biến của các nguyên tố hóa học trong tự nhiên cũng có liên quan với vị trí của chúng trong hệ thống tuần hoàn. Phổ biến rộng rãi nhất là các nguyên tố thuộc bốn dãy đầu của hệ thống tuần hoàn. Trong vỏ quả đất các nguyên tố nhẹ nhiều hơn nhiều so với các nguyên tố nặng. Các nguyên tố với số thứ tự chẵn nhiều hơn nhiều (86% khối lượng vỏ quả đất) so với các nguyên tố với số thứ tự lẻ. Mười một nguyên tố với khối lượng nguyên tử nhỏ hơn 60 đ. v.C. tạo nên 99% khối lượng vỏ quả đất.

Con số biểu diễn hàm lượng trung bình của nguyên tố hóa học trong vỏ quả đất được gọi là *clac* của nguyên tố đó. Thường thường *clac* của các nguyên tố được biểu diễn bằng phần trăm khối lượng, nếu lấy khối lượng vỏ quả đất là 100% . Oxi có *clac* lớn nhất (47,00). Sau oxi, theo chiều giảm *clac* là silic, nhôm, sắt, canxi, natri v.v. H. 15 đưa ra sơ đồ chỉ tính phổ biến của các nguyên tố trong vỏ quả đất.



Hình 15 . Sơ đồ tính phổ biến của các nguyên tố trong vỏ quả đất.

Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố cho phép thấy trước không những tính chất hóa học của các nguyên tố, mà còn nhiều tính chất vật lí của đơn chất và hợp chất.

Ví dụ người ta biết rằng nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, khối lượng riêng biến đổi một cách tuần hoàn khi tăng khối lượng nguyên tử. Sự thay đổi khối lượng nguyên tử, nhiệt dung, phổ rơnghen của các nguyên tố không tuân theo tính tuần hoàn.

§20. CẤU TRÚC NGUYÊN TỬ VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

Giữa vị trí của nguyên tử trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và sự sắp xếp các electron của nó vào các mức năng lượng có một mối liên hệ xác định.

Số lượng các lớp electron trong nguyên tử tương ứng với số chu kì chứa nguyên tố đang xét. Ở nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì một các electron được xếp vào lớp thứ nhất, lớp **K**, là lớp có năng lượng thấp nhất. Các điện tử trong nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì hai được xếp vào hai lớp electron : **K** và **L**. Ở các nguyên tố chu kì ba các electron được xếp vào ba lớp : **K**, **L** và **M**. Ở các nguyên tố chu kì bốn, lớp **N** được điền trước khi điền electron vào lớp **M** đứng trước. Điều này xảy ra được vì các electron 4*s* có năng lượng nhỏ hơn các electron 3*d*. Hiện tượng này cũng được khảo sát cả ở các chu kì tiếp theo. Vì vậy số nguyên tố ở tất cả các chu kì, bắt đầu từ chu kì ba, không trùng với dung lượng electron của lớp electron cuối cùng.

Chúng ta theo dõi thứ tự điền vào các lớp electron của nguyên tử, tùy theo vị trí của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn Đ.I. Menđeleep.

Theo công thức $\mathbf{N} = 2n^2$ lớp electron thứ nhất chứa không quá hai electron. Vì vậy chu kì thứ nhất chỉ có hai nguyên tố :

hiđro và heli. Hiđro chiếm vị trí đầu tiên trong hệ thống tuần hoàn, có một electron. Điện tích hạt nhân của nó bằng + 1. Do đó, công thức electron của nguyên tử hiđro là $1s^1$. Ở các phản ứng hóa học nguyên tử hiđro có thể cho electron đó cho các nguyên tố khác khi đó nó biến thành ion tích điện dương (cation) hiđro, H^+. Dung lượng của lớp electron K bằng hai, vì vậy nguyên tử hiđro còn có thể kết hợp thêm một electron vào lớp K. Khi đó nguyên tử hiđro chuyển thành anion một điện tích H^-. Nguyên tử hiđro kết hợp electron khi tương tác với các kim loại hoạt động, ví dụ :

$$Ca + H_2 = CaH_2.$$

Khi xét cấu trúc electron của nguyên tử, người ta quy ước kí hiệu obitan được phép bằng một ô ("ô lượng tử"), còn electron nằm trong obitan đó bằng một mũi tên.

Giá trị năng lượng cực tiểu của electron ứng với trạng thái bền nhất của nó. Vì vậy trong nguyên tử hiđro electron nằm ở obitan 1s, là obitan có năng lượng thấp nhất, và có thể biểu diễn cấu trúc electron của nguyên tử hiđro bằng sơ đồ.

1s

$_1H$ ↑

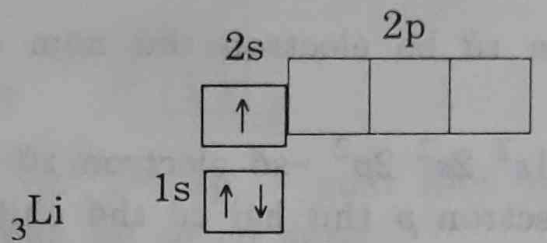
Số thứ tự của heli bằng 2, điện tích hạt nhân của nó bằng + 2, hai electron của lớp K thỏa mãn dung lượng của lớp đó. Lớp electron bên ngoài được điền đủ tạo cho nguyên tử độ bền cao. Ở nguyên tử heli trên obitan 1s có hai electron, theo quy tắc Pauli chúng có các spin đối song :

1s

$_2He$ ↓↑

Liti chiếm vị trí thứ ba trong bảng, điện tích hạt nhân của nó (+ 3) được cân bằng bởi điện tích của ba electron, hai trong

số ba electron này điền vào lớp **K**, còn electron thứ ba điền vào lớp **L** tiếp theo, là lớp có dung lượng bằng 8. Cấu trúc electron của liti là $1s^2 2s$ và được biểu diễn bằng sơ đồ :

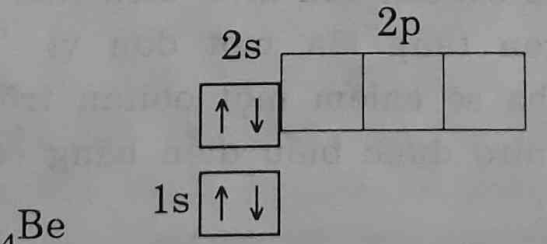


Từ sơ đồ này thấy rằng các electron trong nguyên tử liti được xếp vào hai lớp, đồng thời lớp thứ nhất được điền đầy đủ. Lớp thứ hai gồm bốn obitan (một obitan *s* và ba obitan *p*).

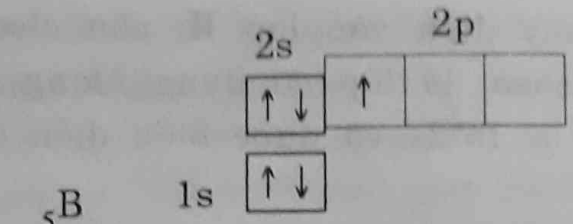
Lớp thứ hai có năng lượng cao hơn lớp thứ nhất, còn năng lượng của các obitan *p* của lớp thứ hai cao hơn năng lượng của các obitan *s* của cùng lớp đó. Trong nguyên tử liti obitan 2*s* có một electron, trong khi đó ba obitan 2*p* còn trống. Khi xảy ra phản ứng hóa học nguyên tử liti cho đi một electron 2*s*, biến thành ion một điện tích Li^+ , khi đó lớp **K** trở thành lớp ngoài.

Ở các nguyên tố chu kì hai, sau liti, điện tích hạt nhân tăng liên tiếp từng đơn vị, tương ứng với sự tăng số electron lên từng đơn vị.

Cấu trúc electron của berili $-1s^2\ 2s^2$ - được biểu diễn bằng sơ đồ :

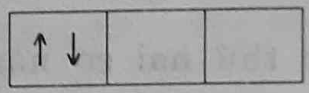
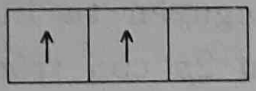


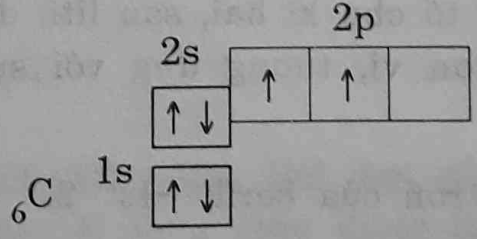
Giống như ở liti, các obitan *p* của nguyên tử berili cũng chưa có electron. Cấu hình electron của nguyên tố tiếp sau berili là bo được mô tả bằng công thức $1s^2 2s^2 2p^1$, tương ứng với sơ đồ.



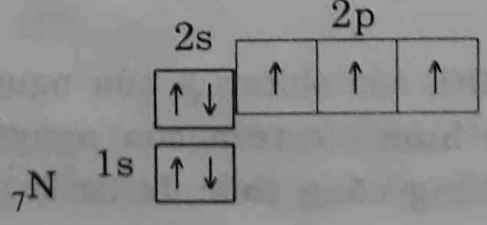
Trong nguyên tử bo electron thứ năm chiếm một trong ba obitan *p* trống.

Ở cacbon - $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ -số electron tử ở các obitan *p* tăng lên đến hai. Electron *p* thứ hai có thể chiếm obitan mới, hoặc chiếm obitan đã có một electron. Sự điền vào các obitan xảy ra theo cách nào là do *quy tắc Hund* quyết định : *trạng thái bền của nguyên tử là trạng thái ở đó các electron điền vào phân mức năng lượng sao cho giá trị tuyệt đối của spin tổng cộng của nguyên tử là cực đại.*

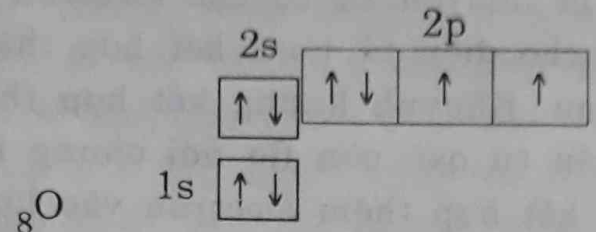
Nếu hai electron chiếm một ocbitan  thì spin tổng cộng của chúng sẽ bằng không. Điền hai electron vào hai obitan  sẽ được spin tổng cộng bằng một. Do đó, cấu trúc electron của nguyên tử cacbon ở trạng thái không bị kích thích được biểu diễn bằng sơ đồ :



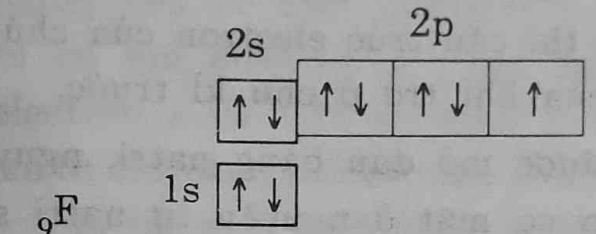
Khi chuyển từ cacbon đến nitơ, điện tích hạt nhân của nguyên tử và số electron tăng lên một đơn vị. Theo quy tắc Hund, electron *p* thứ ba sẽ chiếm một obitan trống nữa, và cấu trúc của nguyên tử nitơ được biểu diễn bằng công thức $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ và bằng sơ đồ :



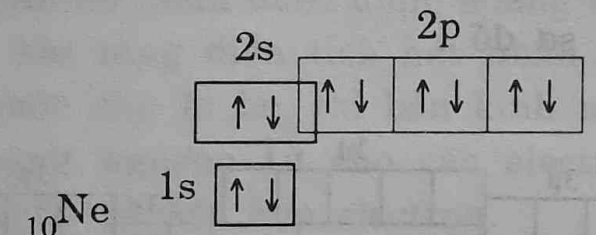
Dĩ nhiên là ở nguyên tử oxi – $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ – một trong số các electron $2p$ sẽ phải ghép đôi :



Ở nguyên tử flo – $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ – xuất hiện một $2p$ nữa, sơ đồ cấu trúc electron của nó sẽ có dạng



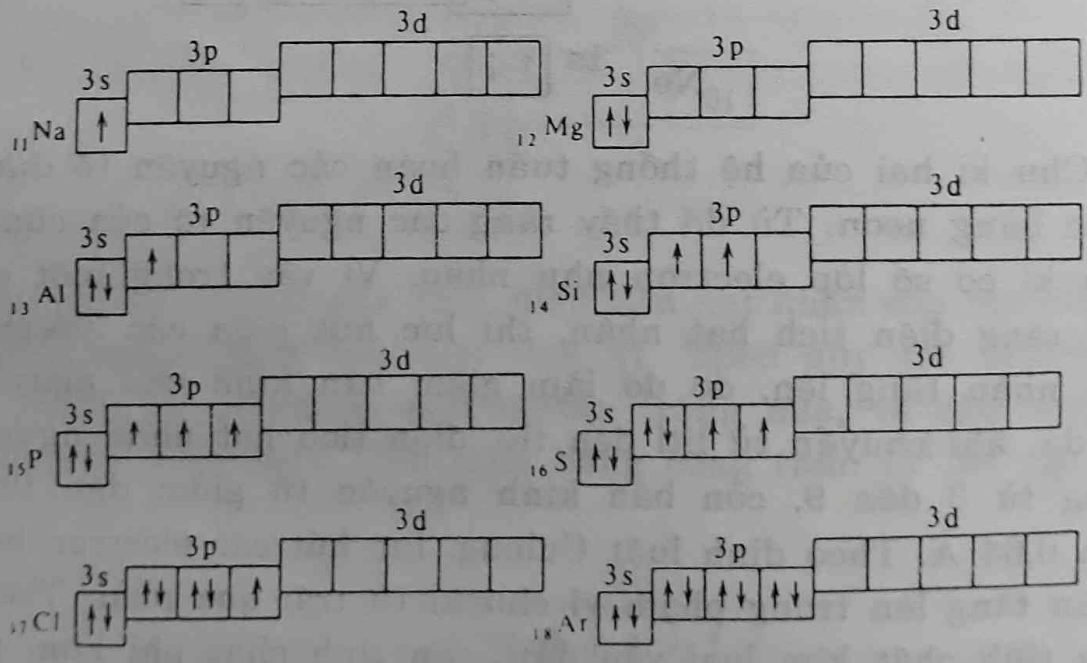
Ở nguyên tử neon – $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ – các obitan $2p$ được điền xong và do đó kết thúc việc điền vào lớp electron thứ hai, là lớp có dung lượng bằng 8 :



Chu kì hai của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố được kết thúc bằng neon. Từ đó thấy rằng các nguyên tố của cùng một chu kì có số lớp electron như nhau. Vì vậy trong một chu kì khi tăng điện tích hạt nhân, thì lực hút giữa các electron và hạt nhân tăng lên, do đó làm giảm bán kính của nguyên tử. Ví dụ, khi chuyển từ liti đến flo, điện tích hạt nhân nguyên tử tăng từ 3 đến 9, còn bán kính nguyên tử giảm dần từ 1,57 đến 0,64 Å. Theo định luật Culong, lực hút các electron bởi hạt nhân tăng lên trong phạm vi chu kì từ trái qua phải. Theo dãy này tính chất kim loại yếu dần, còn tính chất phi kim, ngược lại, được biểu thị ngày càng rõ rệt và thể hiện cực đại ở flo. Nếu nguyên tử liti dễ mất electron của lớp **L**, thì ở các nguyên

tố tiếp theo của chu kì này khuynh hướng mất electron yếu dần khi tăng số electron trong lớp **L**. Ví dụ, ở nguyên tử cacbon ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$), là nguyên tử có các electron $2s$ và $2p$ ở lớp **L**, khuynh hướng cho điện tử hoặc kết hợp thêm electron vào lớp **L** gần như nhau. Khuynh hướng kết hợp thêm electron xảy ra ưu thế ở nguyên tử oxi, còn flo nói chung không thể hiện hóa trị dương. Khi kết hợp thêm electron vào lớp **L**, nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì hai đạt được cấu hình electron của neon, là nguyên tố kết thúc chu kì này. Nếu các nguyên tử đạt được cấu hình electron bền khi mất các electron của lớp điện tử ngoài cùng, thì cấu trúc electron của chúng sẽ giống với cấu trúc electron của khí trơ ở chu kì trước.

Chu kì ba được mở đầu bằng natri, nguyên tố có số thứ tự 11. 11 electron có mặt ở nguyên tử natri sẽ điền vào các lớp electron sau đây : lớp **K** hai electron, lớp **L** 8 electron, một electron nằm ở lớp **M** ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$). Nếu không cần nêu ra các lớp đã được điền đầy đủ, thì có thể biểu diễn cấu trúc electron đối với nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì ba dưới dạng các sơ đồ :



Nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì ba có ba lớp electron, đồng thời lớp ngoài cùng gồm một obitan *s*, ba obitan *p* và năm obitan *d*. Nhưng trên thực tế ở nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì này electron chỉ điền vào các obitan *s* và *p*. Tương tự chu kì hai, chu kì ba được bắt đầu bằng nguyên tố chứa một electron *s* ở lớp ngoài cùng và tiếp đó trong chu kì electron điền tiếp theo vào các obitan *s* và *p*. Do đó, cấu trúc của lớp electron ngoài cùng của các nguyên tố tương ứng thuộc chu kì hai và chu kì ba tương tự với nhau. Ví dụ các nguyên tử liti và natri đều có một electron *s*, các nguyên tử berili và magie đều có hai electron *s* ; các nguyên tử bo và nhôm đều có hai electron *s* và một electron *p* v.v...Do đó, khi tăng điện tích hạt nhân thì cấu trúc các lớp electron ngoài cùng của nguyên tử được lặp lại một cách tuần hoàn.

Ở các nguyên tố tiếp sau natri của chu kì này electron điền dần vào lớp *M* cho đến tám (ở nguyên tử agon). Dung lượng electron của lớp *M* bằng 18, nghĩa là ở lớp này còn mười chỗ trống trên năm obitan 3*d* chưa được điền. Giống như các nguyên tố của chu kì hai, khi tăng điện tích hạt nhân của nguyên tử ở các nguyên tố thuộc chu kì ba, thì bán kính nguyên tử giảm và giảm cả khả năng nguyên tử cho các electron, nhưng lại tăng khả năng nguyên tử kết hợp electron.

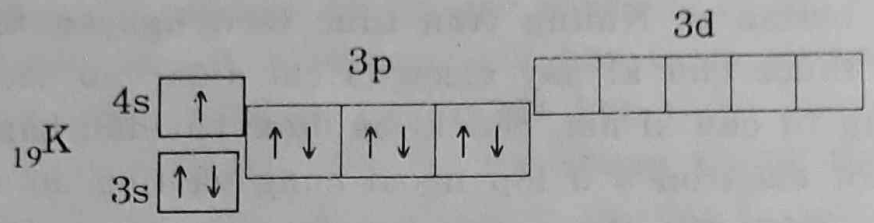
Chu kì ba được kết thúc bằng khí trơ agon - $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. Tương tự chu kì hai, chu kì ba gồm tám nguyên tố và là chu kì nhỏ.

Chu kì bốn được bắt đầu bằng nguyên tố kali với số thứ tự 19 và được kết thúc bằng nguyên tố số 36 là kripton. Đây là chu kì lớn, gồm hai dãy và chứa 18 nguyên tố. Thứ tự điền các lớp electron trong nguyên tử của các chu kì lớn phức tạp hơn.

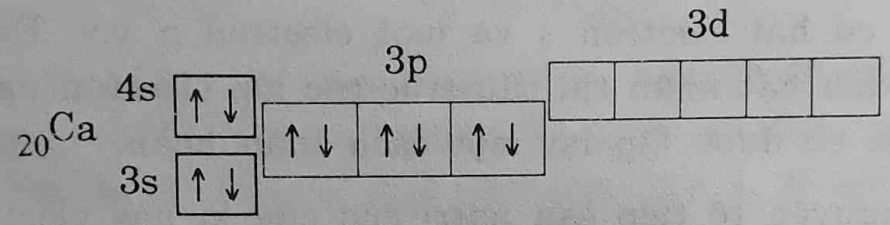
Chúng ta xét cấu trúc electron đối với nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì bốn.

Ở nguyên tử kali 19 electron điền vào các lớp electron như sau : lớp *K* hai, lớp *L* tám, lớp *M* tám, electron thứ 19 điền

vào lớp N, tương ứng với công thức $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ và sơ đồ



Electron thứ 20 của nguyên tử canxi cũng điền vào lớp ngoài, ở obitan 4*s*. Cấu trúc electron của nguyên tử của nguyên tố này giống cấu trúc của nguyên tử của nguyên tố đứng trước : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$.

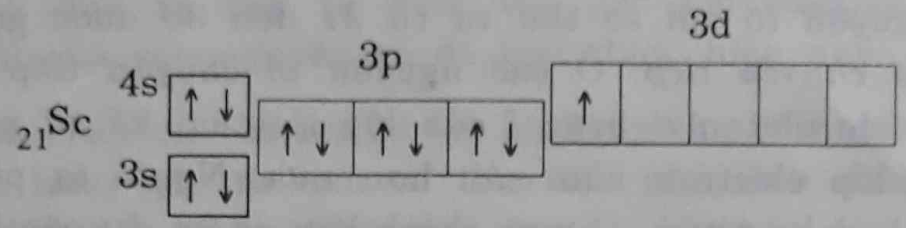


Ở kali và canxi thứ tự điền electron vào các lớp cũng giống như ở nguyên tố của các chu kì nhỏ : electron điền vào các obitan *s*. Sự khác nhau trong thứ tự điền được bắt đầu từ nguyên tố thứ 21 là scandi.

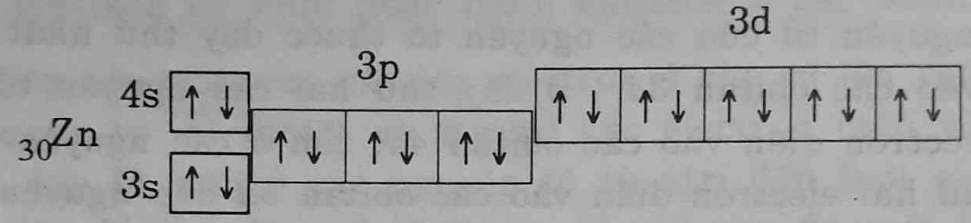
Như chúng ta thấy, lớp electron thứ tư bắt đầu được điền trong khi năm obitan *d* của lớp thứ ba còn trống. Bắt đầu từ scandi, các obitan trống này được điền tiếp tục, và việc xây dựng cho đến xong lớp N tạm thời phải dừng lại do sự khác nhau về năng lượng của các obitan (xem h. 14). Electron thứ 21 của nguyên tử scandi điền vào obitan 3 *d* của lớp M : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d\ 4s^2$.*

---

* Trong các công thức electron người ta quy ước đầu tiên ghi tất cả các điện tử với giá trị số lượng tử chính đã cho và chỉ sau đó mới ghi đến các electron có số lượng tử chính cao hơn. Vì vậy thứ tự ghi và thứ tự điền vào các phân mức năng lượng không phải luôn luôn trùng nhau. Ví dụ trong công thức electron của nguyên tử scandi obitan 3*d* được viết trước obitan 4*s*, mặc dù trên thực tế chúng được điền theo thứ tự ngược lại.

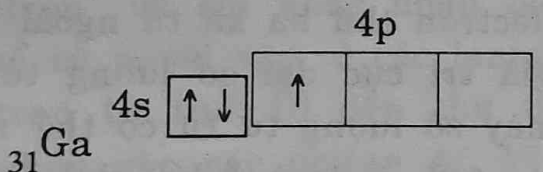


Ở các nguyên tố sau scanđi – titan, vanađi, crom, mangan, sắt, coban, niken, đồng, kẽm – electron điền vào các obitan $3d$. Sự xây dựng lớp thứ ba được hoàn thành ở nguyên tử kẽm với công thức cấu trúc electron là $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$ và với sơ đồ

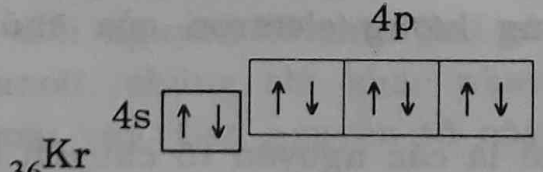


Sự xây dựng lớp electron thứ tư được bắt đầu lại từ nguyên tố thứ 31 là gali, nguyên tố này tiếp nhận điền vào obitan $4p$.

Cấu trúc electron của nguyên tử gali được biểu diễn bằng công thức $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$ và bằng sơ đồ.



Chu kì được kết thúc bằng khí trơ kripton. Cấu trúc lớp vỏ electron của nguyên tử kripton ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$) có thể biểu diễn bằng sơ đồ.



Các nguyên tố với số thứ tự từ 21 đến 30 được gọi là các *nguyên tố chuyển tiếp*. Ở các nguyên tố chuyển tiếp electron điền vào các obitan *d* hoặc *f* của lớp thứ hai kể từ ngoài vào hoặc của lớp electron nằm sâu hơn nữa. Người ta phân chia chúng ra làm ba nhóm : nhóm chính hay nhóm *d* ; các lantanoit và các actinoit.

Thuộc nhóm chính có ba dãy nguyên tố chuyển tiếp :
dãy thứ nhất - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ;
dãy thứ hai - Y, Zr ; Nb , Mo, Te, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd ;
dãy thứ ba - La, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg.

Ở nguyên tử của các nguyên tố thuộc dãy thứ nhất electron điền vào các obitan 3*d* , ở dãy thứ hai các nguyên tố chuyển tiếp electron điền vào các obitan 4*d*, còn ở các nguyên tố thuộc dãy thứ hai electron điền vào các obitan 5*d* của nguyên tử. Mỗi dãy gồm mười nguyên tố, vì dung lượng electron của năm obitan *d* bằng mười.

Các lantanoit Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu tạo thành nhóm thứ hai các nguyên tố chuyển tiếp. Ở nguyên tử của các nguyên tố thuộc dãy này electron điền vào các obitan 4*f* của lớp electron thứ ba kể từ ngoài vào. Đối với số lượng tử chính 4, giá trị cực đại số lượng tử ocbitan bằng 3. Trong trường hợp này số lượng tử từ có thể nhận các giá trị - 3, - 2, - 1, 0, + 1, + 2, + 3 và ở lớp thứ tư phải có bảy obitan *f*, dung lượng electron tổng cộng của chúng bằng 14. Từ đó rút ra rằng nhóm các lantanoit phải có 14 nguyên tố.

Các actinoit tạo thành nhóm thứ ba các nguyên tố chuyển tiếp, nhóm này gồm : Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. Ở nguyên tử của các nguyên tố này electron điền vào các obitan 5*f* dung lượng electron của chúng cùng bằng 14.

Như vậy, có 58 nguyên tố là các nguyên tố chuyển tiếp. Tất cả chúng đều có ở lớp ngoài hai, đôi khi một electron, vì vậy chúng thể hiện tính chất kim loại.

Bảng 2 đưa ra thứ tự điền vào các lớp electron đối với nguyên tử của các nguyên tố đã biết được hiện nay.

Sự điền electron vào lớp *M* (từ electron thứ chín đến electron thứ mười tám) gây ra một sự thay đổi nhỏ tính chất của các nguyên tố ở dãy chẵn. Chỉ có ở dãy lẻ, khi bắt đầu điền vào lớp electron ngoài cùng của nguyên tử, tính chất của các nguyên tố mới lại biến đổi hợp quy luật, giống như ở các nguyên tố của chu kì II và chu kì III.

Ở lớp electron ngoài cũng của mỗi nguyên tử crom và đồng có một electron . Điều này có liên quan với độ bền của những cấu trúc electron có năm hoặc mười electron ở các obitan *d*.

Việc điền electron vào các lớp electron ở chu kì lớn thứ năm xảy ra tương tự. Ở rubiđi và stronti các electron điền vào lớp thứ năm, lớp **O**, còn ở các nguyên tố từ ytri đến inđi electron điền vào lớp **N** cho đến 18 electron, và chỉ sau đó mới lại bắt đầu điền vào lớp **O** cho đến đủ 8 electron.

Ở chu kì sáu các lantanoit được tách ra thành một nhóm đặc biệt, đó là những nguyên tố rất giống nhau về tính chất hóa học. Tất cả chúng đều chứa ở lớp **P** hai electron, ở lớp **O** tám electron* và chỉ khác nhau bởi số electron ở lớp **N**, lớp thứ ba kể từ ngoài vào, ở các lantanoit, lớp này được điền bởi các electron từ thứ 19 đến thứ 32. Do đó, ở các lantanoit electron điền vào các obitan 4*f*. Ví dụ, cấu hình electron của lutexi có dạng :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^1\ 6s^2$.

Chu kì bẩy được bắt đầu bằng franxi, ở nguyên tố này xuất hiện một electron ở lớp **Q**. Nguyên tố tiếp theo, radi, có hai electron ở lớp **Q**. Các nguyên tố từ thori (số 90) đến lorenxi (số 103) mỗi nguyên tố chứa hai electron ở lớp **Q** và tương tự các lantanoit, chúng chỉ khác nhau bởi số electron ở lớp thứ ba từ ngoài vào. Các nguyên tố này có tên gọi là các actinoit ;

---

* Lantan, gađolini và lutexi có chín điện tử ở lớp O.

bảng 2

Cấu hình electron của nguyên tử của các nguyên tố

Số thứ tự	Nguyên tố	n=1	n = 2		n = 3			n = 4				n = 5				n = 6			n=7
		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	Hiđro	1																	
2	Heli	2																	
3	Liti	2	1																
4	Berili	2	2																
5	Bo	2	2	1															
6	Cacbon	2	2	2															
7	Nitơ	2	2	3															
8	Oxi	2	2	4															
9	Flo	2	2	5															
10	Neon	2	2	6															
11	Natri	2	2	6	1														
12	Magie	2	2	6	2														
13	Nhôm	2	2	6	2	1													
14	Silic	2	2	6	2	2													
15	Photpho	2	2	6	2	3													
16	Lưu huỳnh	2	2	6	2	4													

(tiếp theo bảng 2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
17	Clo	2	2	6	2	5													
18	Agon	2	2	6	2	6													
19	Kali	2	2	6	2	6		1											
20	Canxi	2	2	6	2	6		2											
21	Scandi	2	2	6	2	6	1	2											
22	Titan	2	2	6	2	6	2	2											
23	Vanadi	2	2	6	2	6	3	2											
24	Crom	2	2	6	2	6	5	1											
25	Mangan	2	2	6	2	6	5	2											
26	Sắt	2	2	6	2	6	6	2											
27	Coban	2	2	6	2	6	7	2											
28	Niken	2	2	6	2	6	8	2											
29	Đồng	2	2	6	2	6	10	1											
30	Kẽm	2	2	6	2	6	10	2											
31	Gali	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Gecmani	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	Asen	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kripton	2	2	6	2	6	10	2	6										

(Tiếp theo bảng 2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
37	Ribiđi	2	8			18		2	6			1							
38	Stronti	2	8			18		2	6			2							
39	Ytri	2	8			18		2	6	1		2							
40	Ziriconi	2	8			18		2	6	2		2							
41	Niobi	2	8			18		2	6	4		1							
42	Molipđen	2	8			18		2	6	5		1							
43	Tecnexi	2	8			18		2	6	5		2							
44	Ruteni	2	8			18		2	6	7		1							
45	Rođi	2	8			18		2	6	8		1							
46	Paladi	2	8			18		2	6	10		0							
47	Bạc	2	8			18		2	6	10		1							
48	Cađimi	2	8			18		2	6	10		2							
49	Inđi	2	8			18		2	6	10		2	1						
50	Thiếc	2	8			18		2	6	10		2	2						
51	Antimon	2	8			18		2	6	10		2	3						
52	Telu	2	8			18		2	6	10		2	4						
53	Iot	2	8			18		2	6	10		2	5						
54	Xenon	2	8			18		2	6	10		2	6						
55	Xezi	2	8			18		2	6	10		2	6			1			
56	Bari	2	8			18		2	6	10		2	6			2			
57	Lantan	2	8			18		2	6	10		2	6	1		2			
58	Xeri	2	8			18		2	6	10	2	2	6			2			

(Tiếp theo bảng 2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
59	Prazeođim	2	8		18			2	6	10	3	2	6			2			
60	Neođim	2	8		18			2	6	10	4	2	6			2			
61	Prometi	2	8		18			2	6	10	5	2	6			2			
62	Samari	2	8		18			2	6	10	6	2	6			2			
63	Ơropi	2	8		18			2	6	10	7	2	6			2			
64	Gađolini	2	8		18			2	6	10	7	2	6			2			
65	Tecbi	2	8		18			2	6	10	9	2	6			2			
66	Đisprozi	2	8		18			2	6	10	10	2	6			2			
67	Honmi	2	8		18			2	6	10	11	2	6			2			
68	Ecbi	2	8		18			2	6	10	12	2	6			2			
69	Tuli	2	8		18			2	6	10	13	2	6			2			
70	Ytecbi	2	8		18			2	6	10	14	2	6			2			
71	Lutexi	2	8		18			2	6	10	14	2	6	1		2			
72	Hafni	2	8		18			32				2	6	2		2			
73	Tantan	2	8		18			32				2	6	3		2			
74	Vonfram	2	8		18			32				2	6	4		2			
75	Reni	2	8		18			32				2	6	5		2			
76	Osmi	2	8		18			32				2	6	6		2			
77	Iriđi	2	8		18			32				2	6	7		2			
78	Platin	2	8		18			32				2	6	9		1			
79	Vàng	2	8		18			32				2	6	10		1			
80	Thủy ngân	2	8		18			32				2	6	10		2			

(Tiếp theo bảng 2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
81	Tali	2	8			18			32			2	6	10		2	1		
82	Chi	2	8			18			32			2	6	10		2	2		
83	Bitmut	2	8			18			32			2	6	10		2	3		
84	Poloni	2	8			18			32			2	6	10		2	4		
85	Atatin	2	8			18			32			2	6	10		2	5		
86	Radon	2	8			18			32			2	6	10		2	6		
87	Franxi	2	8			18			32			2	6	10		2	6		1
88	Radi	2	8			18			32			2	6	10		2	6		2
89	Actini	2	8			18			32			2	6	10		2	6	1	2
90	Thori	2	8			18			32			2	6	10		2	6	2	2
91	Protactini	2	8			18			32			2	6	10	2	2	6	1	2
92	Uran	2	8			18			32			2	6	10	3	2	6	1	2
93	Neptuni	2	8			18			32			2	6	10	4	2	6	1	2
94	Plutoni	2	8			18			32			2	6	10	6	2	6		2
95	Amerixi	2	8			18			32			2	6	10	7	2	6		2
96	Curi	2	8			18			32			2	6	10	7	2	6	1	2
97	Beckli	2	8			18			32			2	6	10	8	2	6	1	2
98	Califoni	2	8			18			32			2	6	10	9	2	6	1	2
99	Ensteni	2	8			18			32			2	6	10	11	2	6		2
100	Fecmi	2	8			18			32			2	6	10	12	2	6		2
101	Mendelevi	2	8			18			32			2	6	10	13	2	6		2
102	Nobeli	2	8			18			32			2	6	10	14	2	6		2
103	Lorenxi	2	8			18			32			2	6	10	14	2	6	1	2
104	Kuatratovi	2	8			18			32			2	6	10	14	2	6	2	2

ở chúng electron điền vào các obitan 5*f*. Nguyên tố 105 ở cuối hệ thống tuần hoàn.

Tùy thuộc vào cấu trúc vỏ electron của các nguyên tử, tất cả các nguyên tố của hệ thống tuần hoàn Đ.I. Menđeleep được chia ra làm bốn họ : các nguyên tử *s, p, d và f*. Thuộc về *họ các nguyên tố s* là những nguyên tố hóa học, ở các nguyên tử của chúng electron *điền vào các obitan s* (ví dụ, natri, kali, magie, canxi). Thuộc về *họ các nguyên tố p* là những nguyên tố, ở các nguyên tử của chúng *electron điền vào các obitan p* (ví dụ, bo, cacbon, nitơ, oxi, flo, neon). *Họ các nguyên tố d* gồm những nguyên tố chuyển tiếp, ở các nguyên tử của chúng electron *điền vào các obitan d*. Cuối cùng, ở các *nguyên tử thuộc họ các nguyên tố f* electron *điền vào các obitan f*.

Trừ hiđro và heli ra, dung lượng cực đại của lớp electron ngoài cùng đối với tất cả các nguyên tố đều bằng tám electron. Lớp electron thứ hai từ ngoài vào không chứa quá 18 electron. Ở hiđro và heli số lượng electron không vượt quá hai.

Sự có mặt tám electron ở lớp electron ngoài cùng tạo cho nguyên tử độ bền đặc biệt. Nguyên tử của các khí trơ có tám electron ở lớp ngoài cùng, nên rất khó tham gia vào các phản ứng hóa học.

Các nguyên tố thuộc các *phân nhóm chính* của tất cả các nhóm đều có *số lượng electron ở lớp electron ngoài cùng bằng số thứ tự của nhóm chứa nguyên tố đó*. Ví dụ, nhôm nằm ở phân nhóm chính nhóm ba của hệ thống tuần hoàn, lớp electron ngoài cùng của nguyên tử nhóm chứa ba electron. Nguyên tử photpho thuộc phân nhóm chính nhóm năm, có năm electron ở lớp ngoài cùng. Nguyên tử của các nguyên tố thuộc *các phân nhóm phụ* thường có hai electron *s* ở lớp electron ngoài cùng. Ngoại lệ là đồng, bạc, vàng, crom và một số nguyên tố khác, ở đó một electron ngoài cùng chuyển từ obitan *ns* sang obitan *(n - 1)d*, bổ sung số lượng electron ở các obitan *d* đến 5 hoặc 10. Ví dụ, công thức electron của nguyên tử crom như sau :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1.$$

Tính chất của các nguyên tố hóa học phụ thuộc vào cấu hình electron của các nguyên tử của chúng. Ví dụ chúng ta xét tính chất của nguyên tố có số thứ tự 12 trong hệ thống tuần hoàn. Khi chú ý đến quy tắc dự trữ năng lượng nhỏ nhất và quy tắc Pauli, đối với nguyên tố đó có thể viết công thức electron sau : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$.

Từ công thức electron này chúng ta thấy rằng nguyên tố đó nằm ở chu kì ba (số lượng tử chính bằng ba), nhóm hai (nguyên tử có hai electron hóa trị), phân nhóm chính (các electron hóa trị được xếp vào lớp electron ngoài cùng, còn lớp electron trước lớp ngoài cùng chứa tám electron.

Nguyên tố có thể dễ dàng cho hai electron để tạo thành cấu hình bền của khí trơ, có nghĩa nó phải là kim loại.

Với oxi nguyên tố này tạo thành oxit EO mang tính chất bazơ : hiđrat của oxit này $E(OH)_2$ phải là bazơ. Nguyên tố không thể nhận electron, có nghĩa là không tạo thành hợp chất khí với hiđro.

Nguyên tố với số thứ tự 25 có cấu hình electron như sau : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$. Nguyên tố đó nằm ở chu kì bốn ($n = 4$), nhóm bẩy (nguyên tử có bẩy hóa trị : $3d^5\ 4s^2$), ở phân nhóm phụ (electron hóa trị nằm ở obitan *d* của lớp sát lớp ngoài cùng và ở obitan *s* của lớp ngoài cùng). Nguyên tố là kim loại , vì lớp electron ngoài cùng của nguyên tử có hai electron. Về mặt năng lượng không thuận lợi để nguyên tố nhận thêm electron. Nguyên tố phải tạo thành một số oxit, trong số đó oxit thấp EO phải thể hiện tính chất bazơ, còn oxit cao E_2O_7 thể hiện tính chất axit. Tương ứng với các oxit này là các hiđrat $E(OH)_2$ (bazơ) và E_2O_7. $H_2O = 2HEO_4$ (axit). Nguyên tố còn tạo thành oxit lưỡng tính, khi thể hiện số oxi hóa trung gian + 3 và + 4.

Công thức electron của nguyên tử của nguyên tố với số thứ tự 34 có dạng : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$. Nguyên tố

nằm ở chu kì bốn ($n = 4$), nhóm sáu (nguyên tử có sáu electron hóa trị : $4s^2\ 4p^4$), phân nhóm chính (các electron hóa trị nằm ở lớp electron ngoài cùng). Số oxi hóa cao bằng sáu, có nghĩa là nguyên tố phải tạo oxit EO_3. Hiđrat của oxit này phải là axit : H_2EO_4. Nguyên tố là phi kim, vì dễ dàng kết hợp hai electron để tạo cấu hình bền của khí trơ. Với hiđro nguyên tố tạo thành hiđrua có thành phần H_2E.

§21. CẤU TRÚC NGUYÊN TỬ VÀ ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

Việc tìm ra những nguyên tố mới, việc đưa ra những quan niệm mới về cấu trúc nguyên tử, việc phát hiện những quy luật mới liên hệ tính chất của các nguyên tố với vị trí của chúng trong hệ thống tuần hoàn đã mở rộng và làm chính xác những kiến thức của chúng ta về định luật tuần hoàn, đã giải thích nhiều câu hỏi mà định luật tuần hoàn do Menđeleep phát biểu không thể trả lời được. Khái niệm về điện tích hạt nhân như một tính chất chính và quyết định của nguyên tử, định luật phân bố các electron vào các lớp electron và những thành tựu khác của vật lí học trong lĩnh vực cấu trúc nguyên tử – tất cả những điều đó hiện nay cho phép khám phá ra bản chất vật lí của định luật tuần hoàn, giải thích nguyên nhân gây ra tính tuần hoàn về sự biến đổi tính chất của các nguyên tố, xác lập mối liên hệ giữa tính chất hóa học của các nguyên tố và vị trí của chúng trong hệ thống tuần hoàn.

Trước đây chúng ta đã nói rằng số thứ tự của nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn không chỉ đơn thuần quyết định vị trí của nó trong bảng, mà phản ánh một tính chất quan trọng nhất của nguyên tử là điện tích hạt nhân của nó. Sự trùng nhau giữa điện tích hạt nhân của nguyên tử với số thứ tự của nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn đã được xác nhận bằng thực nghiệm bởi nhà vật lí Anh G.Modơli khi ông nghiên cứu

đặc điểm phổ rơnghen của các nguyên tố khác nhau. Ông xác nhận rằng Menđeleep đã xếp đúng các nguyên tố vào hệ thống tuần hoàn ngay cả khi quy tắc tăng khối lượng nguyên tử không được tuân theo, ví dụ đối với agon, coban và iot. Khi xếp các nguyên tố theo thứ tự tăng điện tích hạt nhân thì những vi phạm nhỏ này trong hệ thống tuần hoàn sẽ được loại trừ.

Đại lượng điện tích dương của hạt nhân nguyên tử quyết định số electron trong nguyên tử, từ nguyên tố này đến nguyên tố khác tiếp theo sau số electron tăng lên một. Những biến đổi về lượng đó trong cấu trúc các lớp electron đã gây ra những biến đổi sâu sắc về chất và nhờ những biến đổi này mà phân biệt nguyên tố này với nguyên tố khác.

Do đó định luật tuần hoàn Đ.I. Menđeleep dưới dạng hiện đại được phát biểu như sau : *tính chất của các nguyên tố phụ thuộc tuần hoàn vào đại lượng điện tích hạt nhân nguyên tử của chúng*. Nói cách khác, sự biến đổi tuần hoàn tính chất của các nguyên tố, cũng như dạng và tính chất của các hợp chất của chúng phụ thuộc vào sự lặp lại tuần hoàn cấu trúc electron tương tự của các nguyên tố.

Sự giải nghĩa này đối với định luật tuần hoàn cho phép giải thích nguyên nhân lặp lại tuần hoàn tính chất của các nguyên tố. Chúng ta đã thấy rằng ở mỗi chu kì các electron điền vào một lớp electron mới, do đó cấu hình điện tử của các lớp electron bên ngoài được lặp lại một cách tuần hoàn. Điều này đúng hầu như đối với tất cả các nguyên tố của hệ thống tuần hoàn.

Cấu trúc của lớp electron ngoài cùng có ý nghĩa to lớn nhất đối với tính chất hóa học của nguyên tố, vì các electron của chính lớp này có dự trữ năng lượng lớn nhất và chúng tham gia vào sự hình thành liên kết hóa học. Do đó sự lặp lại tuần hoàn cấu hình electron của các nguyên tử là nguyên nhân gây ra sự lặp lại tuần hoàn tính chất của các nguyên tố.

Các chu kì được kết thúc bằng các khí trơ – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Thời gian gần đây người ta đã điều chế được một

số hợp chất hóa học của các khí trơ nặng. Tính trơ hóa học của các nguyên tố này là do cấu trúc electron bên ngoài của chúng có độ bền cao : hai electron ở heli và tám electron ở các khí trơ khác.

Các electron của những lớp electron bên ngoài, ở phản ứng hóa học chúng được tách ra hoặc tham gia vào việc hình thành liên kết cộng hóa trị, được gọi là các electron *hóa trị*. Trong đa số trường hợp nguyên tử của các kim loại có từ một đến ba electron ở lớp electron ngoài cùng. Các electron này được hạt nhân hút tương đối yếu vì vậy ở các phản ứng hóa học nguyên tử kim loại cho các electron hóa trị của mình, biến thành ion tích điện dương. Đó là đặc điểm của tất cả các kim loại. Nhưng không phải mọi kim loại đều cho các electron của mình với mức độ dễ dàng như nhau. Ở các phản ứng hóa học các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ mất electron hóa trị dễ dàng hơn nhiều so với đồng, thủy ngân hoặc bạc.

Kim loại mất electron càng dễ, khi nó càng hoạt động, càng tham gia mãnh liệt vào các phản ứng hóa học. Có thể sử dụng *thế ion hóa* của kim loại làm thước đo khả năng phản ứng của nó. *Thế ion hóa là thế nhỏ nhất của điện trường* (tính bằng von), *làm một electron tách khỏi lớp bên ngoài của nguyên tử*. Các kim loại kiềm có thế ion hóa nhỏ nhất ; tính chất kim loại ở chúng thể hiện rõ rệt nhất.

Trong đa số trường hợp, các nguyên tử phi kim có từ bốn đến bảy electron ở lớp electron ngoài. Ở các phản ứng hóa học các nguyên tử phi kim kết hợp electron của các nguyên tử khác một cách ưu thế, và khi đó biến thành các ion tích điện âm. Như vậy, khả năng các phi kim kết hợp electron ở phản ứng hóa học là tính chất đặc trưng nhất của chúng. Các nguyên tử halogen và oxi kết hợp thêm electron một cách mạnh mẽ nhất. Thước đo sự thể hiện tính chất phi kim là *ái lực electron*. Người ta hiểu *ái lực electron* là *năng lượng thoát ra khi electron kết*

hợp vào nguyên tử phi kim. Ái lực electron đo được bằng *eV/nguyên tử hoặc kJ/mol*.

Việc chia các nguyên tố thành *kim loại* và *phi kim* mang tính chất hình thức, vì không thể vạch ra ranh giới rõ ràng giữa chúng. Người ta biết không ít những nguyên tố có tính chất của kim loại, nhưng ở những điều kiện nào đó lại thể hiện như là phi kim.

Chúng ta xét tính chất của các nguyên tố thuộc nhóm kim loại kiềm Li, Na, K, Rb, Cs. Các kim loại kiềm đều có một electron ở lớp electron ngoài cùng, nhưng khoảng cách giữa electron đó và hạt nhân nguyên tử ở các kim loại này không như nhau. Ở liti khoảng cách từ electron hóa trị đến hạt nhân nguyên tử nhỏ nhất, và lớn nhất ở xezi. Bán kính nguyên tử và điện tích dương của hạt nhân nguyên tử cũng tăng lên theo trật tự này. Khi bán kính nguyên tử tăng thì lực hút giữa electron và hạt nhân giảm. Điện tích hạt nhân tăng sẽ làm tăng lực hút electron vào hạt nhân. Sự tăng điện tích hạt nhân và sự tăng bán kính nguyên tử có tác dụng ngược nhau đến độ bền của liên kết giữa electron hóa trị và hạt nhân. Nhưng sự tăng bán kính có ảnh hưởng mạnh hơn. Vì vậy trong dãy kim loại kiềm từ liti đến xezi lực hút giữa electron hóa trị và hạt nhân giảm và tính chất kim loại thể hiện mạnh hơn. Thế ion hóa đối với liti bằng 5,39 eV, đối với xezi là 3,89eV, do đó giải thích được tính hoạt động lớn hơn của xezi so với liti và với các kim loại kiềm khác.

Sự tăng mạng tính chất kim loại của các nguyên tố từ trên xuống dưới ở các nhóm khác của hệ thống tuần hoàn cũng được giải thích tương tự.

Thứ tự điền electron vào các lớp electron còn cho phép giải thích sự yếu dần tính chất kim loại và sự tăng dần tính chất phi kim của các nguyên tố trong chu kì từ trái sang phải.

Để làm ví dụ, chúng ta xét tính chất của các nguyên tố thuộc chu kì ba. Chu kì được bắt đầu bằng kim loại kiềm điển

hình và rất hoạt động là natri. Sau đó là magie, một kim loại điển hình khác nhưng hoạt động kém hơn natri, có thể thấy được điều này, ví dụ dựa theo tương tác của chúng với nước. Nếu natri đẩy hiđro ra khỏi nước một cách mãnh liệt ở nhiệt độ phòng, thì magie chỉ tương tác với nước khi đun nóng. Sau magie là kim loại nhôm, trong một số hợp chất của mình (oxit, hiđroxit) nó thể hiện tính chất phi kim loại. Tiếp theo là silic, photpho, lưu huỳnh và clo. Chúng có tính chất phi kim, đồng thời từ silic đến clo tính chất phi kim tăng lên, còn clo là phi kim hoạt động điển hình. Chu kì được kết thúc bằng khí trơ agon.

Electron trong nguyên tử của tất cả các nguyên tố thuộc chu kì ba điền vào ba lớp electron : lớp *K* chứa hai electron, lớp *L* tám, và khi chuyển từ natri đến agon số electron của lớp *M* tăng dần từ một đến tám. Đồng thời điện tích hạt nhân nguyên tử tăng từ + 11 đến + 18.

Trong chu kì bán kính nguyên tử của các nguyên tố giảm từ trái qua phải, từ 1,92 Å ở natri đến 1,07 Å ở clo. Điều đó được giải thích ở chỗ điện tích hạt nhân tăng, trong khi số lớp electron không đổi. Năng lượng liên kết giữa các electron hóa trị và hạt nhân tăng dần, vì sự tăng điện tích hạt nhân và sự giảm bán kính nguyên tử tác dụng theo cùng một hướng. Như vậy, trong giới hạn của chu kì từ trái qua phải sự tách electron khỏi nguyên tử khó dần, nghĩa là năng lượng ion hóa tăng. Ở phản ứng hóa học với kim loại và với hiđro, các nguyên tử silic, photpho, lưu huỳnh, clo có khuynh hướng bổ sung số electron ở lớp ngoài đến tám, đồng thời quá trình này xảy ra càng mạnh, khi số electron hiện có trong lớp đó càng lớn.

Sự biến đổi tính chất hóa học của các nguyên tố thuộc các chu kì lớn từ kim loại điển hình đến phi kim điển hình xảy ra chậm hơn nhiều so với ở các chu kì nhỏ. Điều này xảy ra là do ở các dãy chẵn của các chu kì lớn điện tích dương của hạt nhân tăng, còn số lượng electron ở lớp ngoài vẫn không đổi (một hoặc hai electron). Số lượng này gây ra tính chất kim

loại của *các nguyên tố chuyển tiếp*. Ở các dãy lẻ của các chu kì lớn, khi đã điền xong lớp electron sát lớp ngoài cùng, thì lớp ngoài cùng mới lại được điền cho đủ tám electron, khi tăng điện tích hạt nhân và tăng số electron ở lớp ngoài cùng thì tính chất kim loại chuyển sang tính chất phi kim, giống như ở các chu kì nhỏ. Thứ tự điền vào các lớp electron còn giải thích được vấn đề : ở các phân nhóm gồm những nguyên tố của dãy lẻ tính chất kim loại thể hiện yếu hơn so với ở các phân nhóm gồm những nguyên tố của dãy chẵn của bảng.

Thuyết cấu tạo nguyên tử cho phép giải thích tại sao bảng Menđeleep gồm bảy chu kì và trả lời được vấn đề lâu nay còn tranh cãi về số lượng các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn.

Khi xét sự sắp xếp các electron trong nguyên tử vào các lớp electron chúng ta thấy *rằng một lớp mới xuất hiện chỉ sau khi đã điền đủ tám electron vào lớp ngoài*. Sự bắt đầu mỗi chu kì trùng với sự xuất hiện một lớp electron mới, và các chu kì được kết thúc bằng các khí trơ, ở đó tám electron ở lớp ngoài tạo nên cấu hình electron bền $s^2\ p^6$. Số lượng cực đại các lớp electron ở nguyên tử của các nguyên tố đã biết được hiện nay (ở trạng thái bình thường của chúng) là bảy. Từ đó rút ra rằng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố phải có bảy chu kì.

§22. Ý NGHĨA CỦA ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

Định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I. Menđeleep có ảnh hưởng to lớn đến sự phát triển của hóa học. Định luật tuần hoàn là cơ sở chắc chắn để phân loại các nguyên tố hóa học và hợp chúng lại thành một hệ thống hoàn chỉnh. Chỉ có thể hiểu đầy đủ các tính chất của một nguyên tố riêng rẽ trong mối liên hệ với tính chất của các nguyên tố khác và liên hệ với vị trí của nguyên tố đó trong hệ thống tuần hoàn.

Hệ thống tuần hoàn phản ánh tính chất phát triển biện chứng của các nguyên tố hóa học, nó thể hiện rõ định luật của phép biện chứng về sự biến đổi lượng thành chất. Khi tăng điện tích hạt nhân nguyên tử thì tính chất (chất) của các nguyên tố bị thay đổi. F.Enghen trong *"Phép biện chứng của tự nhiên"* đã đánh giá rất cao công trình của Menđeleep. Ông nói rằng "Menđeleep ... đã thực hiện được một kì công khoa học, có thể đặt ngang hàng với sự phát minh của Lơverie, người đã tính được quỹ đạo của hành tinh chưa biết là Neptuyn".

Nhờ có định luật tuần hoàn mà hóa học không còn là một khoa học mô tả nữa. Định luật tuần hoàn cho phép thấy trước được sự tồn tại của những nguyên tố chưa được tìm ra, cho phép mô tả tính chất của các nguyên tố đó và hợp chất của chúng. Nhiều năm trước khi tìm ra gali, scanđi, và gecmani, dựa vào định luật tuần hoàn Đ.I. Menđeleep đã mô tả được các tính chất của chúng, sau khi gọi tên chúng tương ứng là equabo, equanhôm và equasilic. Tính chất của các nguyên tố tìm được sau này hoàn toàn xác nhận những điều tiên đoán của nhà bác học vĩ đại.

Hệ thống tuần hoàn có tầm quan trọng to lớn trong việc giải quyết vấn đề về hóa trị và khối lượng nguyên tử của một số nguyên tố. Khối lượng nguyên tử của nhiều nguyên tố được Menđeleep tính chính xác dựa vào hệ thống tuần hoàn.

Định luật tuần hoàn đóng vai trò to lớn trong việc phát triển có kết quả thuyết cấu tạo nguyên tử, và về phía mình, thuyết này đã giúp hiểu một cách sâu sắc hơn bản chất vật lí của định luật tuần hoàn. Những phát minh quan trọng nhất của các nhà vật lí trong lĩnh vực cấu trúc nguyên tử thường xuyên được kiểm tra dựa trên quan điểm của định luật tuần hoàn. Dựa vào định luật tuần hoàn, các nhà vật lí đã tổng hợp được hàng loạt các nguyên tố sau uran, chúng bổ sung cho hệ thống tuần hoàn và làm cho hệ thống này trở nên hoàn chỉnh hơn nữa.

§23. HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

Khi xét cấu trúc nguyên tử, chúng ta không đụng chạm đến vấn đề về cấu trúc của hạt nhân. Hiện tượng phóng xạ kèm theo sự thoát năng lượng và xuất hiện những nguyên tố mới chứng tỏ rằng hạt nhân nguyên tử có cấu trúc phức tạp.

Theo quan điểm hiện đại, hạt nhân tích điện dương gồm có *proton và nơtron*. Khối lượng của poroton p xấp xỉ bằng một đơn vị cacbon, còn điện tích bằng + 1. Nơtron n là hạt trung hòa điện, có khối lượng gần bằng khối lượng của pronton. Các proton và nơtron của hạt nhân được gọi chung là *nuclon*. Chúng liên kết với nhau bằng những lực hạt nhân đặc biệt.

Các lực hạt nhân giữ cho các proton tích điện cùng dấu nằm lại trong hạt nhân. Chúng chỉ tác dụng ở những khoảng cách rất nhỏ ($10^{-13} cm$). Một nuclon tương tác không phải với tất cả các nuclon của hạt nhân, mà chỉ với một số nuclon lân cận. Các lực hạt nhân được thể hiện khi hai proton tương tác với nhau, cũng như khi proton và nơtron hoặc hai nơtron tương tác với nhau. Tính chất trao đổi các lực hạt nhân là tính chất quan trọng của chúng. Chính sự trao đổi các nuclon với một hạt thứ ba - pi mezon đã sinh ra các lực hạt nhân. Kết quả của sự trao đổi đó là nơtron chuyển thành proton, và proton chuyển thành nơtron :

$$p \rightleftharpoons n + \pi^+ \; ; \; n = p \; + \pi^- \; ; \; p\,(n) = p\,(n) + \pi^0.$$

Như vậy, trong quá trình tương tác một nuclon phát ra một π - mezon (π^+ dương, π^- âm, hoặc π^0 trung hòa) còn một nuclon khác hấp thụ nó. Các pi-mezon hình như "dính" các nuclon của hạt nhân lại.

Hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố được tạo thành từ những lượng khác nhau proton và nơtron. Ví dụ, hạt nhân của nguyên tử flo chứa chín proton và mười nơtron, nghĩa là trong hạt nhân nguyên tử flo có cả thảy 19 nuclon, khối lượng của mỗi nuclon bằng một. Trên thực tế toàn bộ khối lượng của

nguyên tử tập trung ở hạt nhân của nó, vì vậy khối lượng của nguyên tử flo cũng bằng 19 đ.v.C.

Số nguyên bằng tổng số proton và nơtron trong hạt nhân của một nguyên tử được gọi là *số khối* của hạt nhân.

Ví dụ khối lượng nguyên tử của nhôm là 26,98, còn số khối của nó bằng 27. Điều đó có nghĩa là hạt nhân của nguyên tử nhôm gồm 27 nuclon.

Có thể tính dễ dàng số lượng proton và nơtron chứa trong hạt nhân của nguyên tử nhôm khi biết rằng đại lượng điện tích hạt nhân của nguyên tử nhôm, cố nghĩa là số lượng proton, bằng số thứ tự của nó, tức là bằng 13. Do đó, trong thành phần của hạt nhân nguyên tử nhôm có 13 proton, các hạt còn lại (27 - 13 = 14) là nơtron. Như vậy, số nơtron **N** bằng hiệu số giữa số khối **A** và số thứ tự nguyên tố **Z**

$$\mathbf{N = A - Z.}$$

Tóm lại : a) điện tích hạt nhân nguyên tử của nguyên tố được xác định bởi số lượng proton có trong thành phần của hạt nhân ; b) số thứ tự nguyên tố Z về số bằng điện tích dương của hạt nhân của nguyên tử và nó cho biết số lượng proton trong hạt nhân nguyên tử đó ; c) số khối A của hạt nhân bằng tổng số proton và nơtron có trong thành phần của hạt nhân nguyên tử ; d) hiệu số giữa số khối và số thứ tự nguyên tố (A - Z) bằng số nơtron trong hạt nhân nguyên tử của nguyên tố đó.

Để kí hiệu các hạt nhân nguyên tử người ta sử dụng *kí hiệu cấu trúc* của nguyên tố, cạnh kí hiệu hóa học của nó đặt hai số : bên *trái ở dưới là* số thứ tự (điện tích hạt nhân) và bên *trái ở trên* là số khối. Ví dụ $^{27}_{13}Al$, $^{16}_{8}O$, $^{19}_{9}F$.

Quá trình tiến hành phản ứng nguyên tử hoặc phản ứng hạt nhân được mô tả bằng phương trình. Ở phản ứng hạt nhân tổng số khối của các hạt ban đầu bằng tổng số khối của các hạt được tạo thành sau phản ứng, và tổng đại số điện tích của các hạt ban đầu và của các sản phẩm phản ứng cũng bằng nhau.

§24. CHẤT ĐỒNG VỊ

Khi nghiên cứu tỉ mỉ khối lượng và điện tích hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố khác nhau người ta thấy rằng trong nhiều trường hợp các nguyên tử của cùng một nguyên tố có điện tích hạt nhân như nhau, nhưng có khối lượng khác nhau. Điện tích dương của các hạt nhân nguyên tử của chúng luôn luôn như nhau, và điều đó chứng tỏ rằng chúng là những nguyên tử của cùng một nguyên tố. Ví dụ khối lượng nguyên tử của chì trong quặng uran bằng 206,1, trong khi đó khối lượng nguyên tử của chì trong quặng thori bằng 207,97. Chì có khối lượng nguyên tử 207,21. Tính chất hóa học của tất cả các dạng chì hoàn toàn như nhau.

Các dạng của nguyên tố hóa học mà nguyên tử của chúng có khối lượng khác nhau, nhưng có cùng điện tích hạt nhân và vì vậy chiếm cùng một vị trí trong hệ thống tuần hoàn được gọi là các *chất đồng vị*.

Hiện tượng đồng vị phổ biến rộng rãi ở các nguyên tố hóa học. Đa số các nguyên tố gồm hỗn hợp các đồng vị. Sự nghiên cứu đã chỉ rằng chì thông thường gồm hỗn hợp bốn đồng vị : $^{208}_{82}Pb$, $^{207}_{82}Pb$, $^{206}_{82}Pb$, $^{204}_{82}Pb$. Tùy thuộc vào nguồn gốc, tỉ lệ giữa các chất đồng vị đó trong hỗn hợp có thể bị thay đổi, vì vậy khối lượng nguyên tử trung bình của chì từ các nguồn khác nhau không phải là một đại lượng cố định.

Số các chất đồng vị có thể khác nhau. Ví dụ, thiếc gồm hỗn hợp của mười đồng vị, xenon – chín, thủy ngân – bảy, oxi gồm hỗn hợp ba đồng vị v.v. Đối với một số nguyên tố (flo) người ta chỉ biết được một đồng vị tự nhiên.

Các nguyên tố với số thứ tự chẵn thường có số đồng vị lớn hơn so với các nguyên tố với số thứ tự lẻ. Khối lượng nguyên tử của tất cả các đồng vị được xác định với độ chính xác đến 0,001 đều là số nguyên. Đó là cơ sở để giả thiết rằng những

sai lệch của các khối lượng nguyên tử thông thường với các số nguyên có liên quan với sự tồn tại của các đồng vị. Như vậy khối lượng nguyên tử của nguyên tố được chỉ ra trong hệ thống tuần hoàn là đại lượng trung bình các số khối của các đồng vị tạo thành nó (có chú ý đến hàm lượng phần trăm của mỗi đồng vị). Ví dụ, clo thông thường là hỗn hợp các đồng vị với các số khối 35 (khoảng 75%) và 37 (khoảng 25%), lấy trung bình sẽ được khối lượng nguyên tử 35,46. Hạt nhân của các đồng vị của cùng một nguyên tố chứa một số proton bằng nhau, nhưng số nơtron khác nhau. Ví dụ, hạt nhân của một trong số các đồng vị của clo gồm 17 proton và 18 nơtron, còn của đồng vị kia gồm 17 proton và 20 nơtron.

$$^{35}_{17}\mathrm{Cl} : 17\,^{1}_{1}p + 18\,^{1}_{0}n \; ; \; ^{37}_{17}\mathrm{Cl} : 17\,^{1}_{1}p + 20\,^{1}_{0}n.$$

Hiện nay người ta biết được hơn 270 đồng vị bền và hơn 1000 đồng vị phóng xạ.

Vì tính chất hóa học của các đồng vị thực tế là như nhau, cho nên việc tách riêng chúng là một việc phức tạp và được giải quyết nhờ sự chưng cất phân đoạn, sự khuếch tán nhiều lần và một số phương pháp vật lí khác.

Do tìm ra được các đồng vị, cho nên mới xuất hiện vấn đề phải làm chính xác khái niệm, *nguyên tố hóa học*. Thật vậy, có thể xem những đồng vị của nguyên tố hóa học chỉ khác nhau bởi khối lượng là các nguyên tố độc lập, riêng rẽ. Trong trường hợp này số lượng các nguyên tố hóa học tăng từ 105 nguyên tố mà hiện nay đã biết lên 270 (không kể các đồng vị phóng xạ). Nhưng cái quyết định trong nguyên tử không phải là khối lượng, mà là điện tích hạt nhân. Vì vậy người ta định nghĩa *nguyên tố hóa học là một tổ hợp các nguyên tử có điện tích hạt nhân như nhau.*

Số khối của một số đồng vị của các nguyên tố khác nhau có thể trùng với nhau. Ví dụ, một trong những đồng vị của kali có số khối 40. Một trong những đồng vị của agon và một

trong những đồng vị của canxi cũng có số khối như thế. Ví dụ này không phải là ngoại lệ. Các đồng vị với số khối như nhau còn được biết đối với crom và sắt ($^{54}_{24}Cr$ và $^{54}_{26}Fe$), đối với atimon và telu ($^{123}_{51}Sb$ và $^{123}_{52}Te$) v.v.. Các nguyên tố hóa học mà nguyên tử của chúng có khối lượng như nhau, nhưng khác nhau về điện tích hạt nhân được gọi là các chất *đồng khối*.

Các đồng vị của cùng một nguyên tố có tính chất hóa học như nhau, trừ tính chất của các đồng vị hiđro. Hiđro thông thường chủ yếu gồm hỗn hợp hai đồng vị : hiđro nhẹ $^{1}_{1}H$ được gọi là *proti* và hiđro nặng $^{2}_{1}D$ được gọi là *đơteri*. Hiđro thông thường chứa khoảng 0,02 % đơteri. Người ta còn biết đồng vị phóng xạ của hiđro $^{3}_{1}T$ là *triti*. Hàm lượng đồng vị này trong hiđro tự nhiên không đáng kể.

Đơteri có khối lượng nguyên tử bằng hai đơn vị cacbon, có các tính chất khác các tính chất của proti.

Hợp chất của đơteri với oxi D_2O giống nước thường, nhưng có tính chất khác tính chất của nước. Hợp chất này được gọi là *nước nặng*. Khi điện phân nước thường, là nước luôn luôn chứa một lượng rất nhỏ nước nặng, thì đầu tiên nước thường bị dòng điện phân hủy còn nước nặng được tích lũy dần ở phần còn lại. Bằng cách chưng cất phân đoạn nước giầu các phân tử D_2O, người ta điều chế được nước nặng hầu như tinh khiết. Bảng 3 đưa ra một số hằng số vật lí của nước thường và nước nặng.

Các phản ứng hóa học với nước nặng xẩy ra chậm hơn rất nhiều so với nước thường. Khi nghiên cứu ảnh hưởng của nước nặng đến quá trình sinh lí, người ta xác định được rằng nước nặng kìm hãm hoạt động sống của cơ thể, làm giảm hoạt tính của các men. Hợp chất của triti với oxi T_2O được gọi là *nước siêu nặng*. Triti là đồng vị phóng xạ của hiđro, nó được điều chế bằng cách nhân tạo. Nước nặng được sử dụng làm chất

hãm trong lò phản ứng hạt nhân, còn đơteri và triti được sử dụng trong bom khinh khí.

BẢNG 3

CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÍ CỦA NƯỚC

Hằng số vật lí	Nước thường	Nước nặng
Khối lượng phân tử	18	20
Khối lượng riêng ở 20°C, g/cm^3	0,9982	1,1056
Nhiệt độ, ở đó tỉ khối cực đại, °C	4	11,6
Nhiệt độ hóa rắn, °C	0	3,82
Nhiệt độ sôi, °C	100	101,42
100g nước ở 25°C hòa tan :		
NaCl, g	39	30,5
$CaCl_2$, g	35,7	28,9

§25. SỰ CHUYỂN HÓA NHÂN TẠO CÁC NGUYÊN TỐ

Khi dùng các hạt có năng lượng cao bắn phá nguyên tử của các nguyên tố, thì sẽ chuyển hóa được nguyên tố này thành nguyên tố khác. Ví dụ khi dùng hạt α bắn phá nguyên tử nitơ thì xuất hiện proton và nguyên tử của đồng vị oxi $^{17}_{8}O$

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He = {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

Khi bắn hạt α vào berili thì sẽ xuất hiện nơtron và nguyên tử cacbon :

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He = {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$$

Ngoài các hạt α ra để thực hiện phản ứng hạt nhân người ta còn sử dụng các proton, đơtron*, nơtron và các ion nhiều điện tích. So với các hạt α , các proton và đơtron có điện tích nhỏ hơn 2 lần, vì vậy với năng lượng như nhau chúng có khả

* Hạt nhân của đơteri

năng đâm xuyên lớn hơn nhiều và tiến gần đến hạt nhân dễ dàng hơn.

Sự chuyển hóa nhôm thành magie có thể lấy làm ví dụ về phản ứng hạt nhân xảy ra dưới tác dụng của các proton nhanh :

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{1}_{1}\mathrm{H} = ^{24}_{12}\mathrm{Mg} + ^{4}_{2}\mathrm{He}.$$

Sự bắn phá các nguyên tử bo bằng các hạt đơtron dẫn đến phản ứng hạt nhân sau đây :

$$^{11}_{5}\mathrm{B} + ^{2}_{1}\mathrm{D} = ^{12}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{0}n.$$

Nơtron là hạt có hiệu quả nhất để thực hiện các chuyển hóa hạt nhân. Do không có điện tích, nên nó rất dễ xâm nhập vào hạt nhân nguyên tử.

Nơtron nhanh thường đẩy hạt α hoặc proton ra khỏi hạt nhân nguyên tử :

$$^{31}_{15}\mathrm{P} + ^{1}_{0}n = ^{28}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He}$$

còn nơtron chậm (nơtron nhiệt) thường bị hạt nhân nguyên tử hấp thụ, tạo thành đồng vị nặng hơn của nguyên tố ban đầu :

$$^{112}_{48}\mathrm{Cd} + ^{1}_{0}n = ^{113}_{48}\mathrm{Cd}$$

Những nhà nghiên cứu xuất sắc người Pháp là Iren và Fređerich Zolio - Curi khi nghiên cứu tương tác giữa các hạt α và nhôm đã phát hiện ra rằng phản ứng

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He} = ^{30}_{14}\mathrm{Si} + ^{1}_{0}n + e^{+}$$

xảy ra theo hai giai đoạn. Đầu tiên nhôm biến thành đồng vị của photpho* và cho thoát ra nơtron :

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He} = ^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} + ^{1}_{0}n$$

Sau đó đồng vị không bền của photpho bị phân hủy, tạo thành hạt nhân bền của silic và phát ra pozitron :

$$^{30}_{15}\mathrm{P}^{*} = ^{30}_{14}\mathrm{Si} + e^{+}$$

Bằng cách như thế người ta đã tìm ra tính phóng xạ nhân tạo và kiểu phân hủy phóng xạ mới với sự bức xạ các pozitron. Các đồng vị phóng xạ nhân tạo được điều chế đối với tất cả các nguyên tố hóa học ; tổng số chúng vượt quá một nghìn.

Để điều chế các đồng vị phóng xạ nhân tạo người ta sử dụng các hạt có năng lượng cao, thu được trong các máy tăng tốc các hạt mang điện. Một lượng lớn các đồng vị phóng xạ được tạo thành trong lò phản ứng hạt nhân. Các *đồng vị phóng xạ nhân tạo* được sử dụng rộng rãi trong nền kinh tế quốc dân. Ví dụ người ta sử dụng chúng để kiểm tra các quá trình sản xuất và nghiên cứu khoa học, đặc biệt trong lĩnh vực sinh học và y học.

Do bắn phá nguyên tử của nguyên tố nặng bằng các hạt có năng lượng cao, nên người ta đã tìm ra được nhiều nguyên tố mới. Chẳng hạn, khi bắn phá uran bằng các nơtron, các nhà bác học đã điều chế được nguyên tố neptuni với số thứ tự 93. Trong quá trình phản ứng hạt nhân đầu tiên tạo thành đồng vị uran không bền.

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}\mathrm{n} = ^{239}_{92}\mathrm{U}^{*}$$

Sau đó đồng vị uran chịu sự phân rã β và chuyển thành nguyên tố số 93 là neptuni :

$$^{239}_{92}\mathrm{U}^{*} = ^{239}_{93}\mathrm{Np} + e^{-}$$

Về phần mình, neptuni cũng chịu sự phân rã β, chuyển thành nguyên tố với số thứ tự 94 là plutoni :

$$^{239}_{93}\mathrm{N}^{*}_{\mathrm{p}} = ^{239}_{94}\mathrm{Pu} + e^{-}.$$

Ngoài những nguyên tố nói trên, bằng con đường nhân tạo người ta còn điều chế được 11 nguyên tố *sau uran* và bốn nguyên tố không tìm thấy trong tự nhiên, nhưng từ định luật tuần hoàn biết được chúng phải tồn tại. Đó là các nguyên tố với số thứ tự 43 (tecnexi), 61 (prometi), 85 (astat), 87 (franxi).

---

* Dấu * để chỉ các đồng vị không bền của nguyên tố.

Sự chuyển hóa nhân tạo các nguyên tố chỉ xảy ra dưới tác dụng của những hạt có động năng lớn, trong khi đó có phản ứng hóa học bình thường các hạt nhân nguyên tử không bị mảy may thay đổi, mà chỉ có lớp vỏ electron bị thay đổi mà thôi. Điều đó chứng tỏ liên kết giữa các proton và nơtron trong hạt nhân có độ bền lớn.

§26. NĂNG LƯỢNG HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

Trong hạt nhân nguyên tử có hai loại lực tương tác : lực đẩy culông giữa các proton tích điện cùng dấu và lực hút tương hỗ hạt nhân giữa các hạt trong hạt nhân. Cho đến nay bản chất của các lực hạt nhân chưa hoàn toàn được sáng tỏ, nhưng người ta đã biết được rằng chúng tác dụng ở những khoảng cách rất nhỏ (khoảng $2.\ 10^{-13}$cm) và về giá trị thì chúng vượt xa các lực đẩy culông, kết quả là hạt nhân nguyên tử có độ bền lớn.

Hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố nhẹ gồm một số gần bằng nhau các proton và nơtron. Độ bền của hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố nặng được gây ra bởi "sự pha loãng" các proton bởi các nơtron. Ở các nguyên tử nặng số nơtron vượt hẳn số proton. Sự có mặt các lực hạt nhân mạnh được xác nhận bởi sự thoát ra một lượng năng lượng khổng lồ khi tạo thành hạt nhân nguyên tử từ các proton và nơtron.

Người ta nhận thấy rằng khối lượng nguyên tử của các đồng vị bị sai lệch với số nguyên mặc dù ở mức độ nhỏ. Ví dụ, đối với $^{35}_{17}Cl$ giá trị chính xác khối lượng nguyên tử bằng 34,9787, đối với $^{120}_{50}Sn$ bằng 119,912. Ngoài ra, còn nhận thấy rằng khối lượng của hạt nhân nguyên tử tính theo tổng khối lượng của các proton và nơtron tạo thành nó lớn hơn chút ít so với khối lượng tìm được bằng thực nghiệm.

Khối lượng của hạt nhân nguyên tử heli gồm hai proton (khối lượng proton bằng 1,00757 đ.v.C) và hai nơtron (khối lượng nơtron bằng 1,00893 đ.v.C) phải bằng 2. 1,00757 đ.v.C + 2.1,00893 đ.v.C = 4,03300 đ.v.C. Còn trên thực tế khối lượng của hạt nhân nguyên tử heli nhỏ hơn giá trị lí thuyết 0,03040 đ.v.C. và bằng 4,00260 đ.v.C.

Các kết quả tương tự cũng thu được khi tính khối lượng hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố khác. Khối lượng hạt nhân tìm được bằng thực nghiệm luôn luôn nhỏ thua khối lượng tính từ tổng khối lượng của các nuclon tạo thành hạt nhân của nguyên tố đó. Độ giảm khối lượng này được gọi là *độ hụt khối lượng*.

Thuyết tương đối đã giải thích được độ giảm khối lượng khi tạo thành hạt nhân nguyên tử từ các nuclon. Theo thuyết này, mối liên hệ giữa khối lượng và năng lượng được biểu diễn bằng phương trình Anhstanh :

$$E = \Delta mc^2,$$

E là năng lượng ; Δm là độ hụt khối lượng, c là tốc độ ánh sáng ($3. 10^{10}$ *cm/s*). Không nên hiểu phương trình này là khả năng chuyển khối lượng thành năng lượng hoặc chuyển năng lượng thành khối lượng. Cả khối lượng, cả năng lượng đều là những tính chất của vật chất và không thể biến đổi lẫn cho nhau. Phương trình này chỉ nói lên rằng bất kì một biến đổi khối lượng nào của hệ cũng đều phải dẫn đến một sự thay đổi tương ứng của năng lượng và ngược lại.

Ở ví dụ đang xét, khi tạo thành 4*g* hạt nhân heli, thì khối lượng giảm đi Δm =0, 03040*g*, lượng năng lượng thoát ra sẽ là :

$$E = \Delta mc^2 = \frac{0{,}03040 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2}{10^{10}} = 27 \cdot 10^8 kJ$$

Để thu được một lượng như thế cần phải đốt hơn 90 *tấn* than đá.

Các phản ứng hóa học thông thường kèm theo sự thoát nhiệt dĩ nhiên cũng phải dẫn đến sự giảm khối lượng của các chất

phản ứng. Nhưng do thừa số c^2 có giá trị lớn, nên sự biến đổi khối lượng ở các phản ứng hóa học không đáng kể.

Ví dụ ở phản ứng hóa học khối lượng chỉ giảm $5 \cdot 10^{-11}$ g khi thoát ra 4,18 *kJ* nhiệt, đại lượng này quá nhỏ, nằm xa giới hạn chính xác của phép cân. Vì vậy ngay cả những thí nghiệm cẩn thận nhất để kiểm tra định luật bảo toàn khối lượng cũng không phát hiện được những sai lệch với định luật đó ở các phản ứng hóa học.

NHỮNG VÍ VỤ GIẢI CÁC BÀI TOÁN MẪU

Bài toán : Khối lượng nguyên tử của bo là 10,81. B gồm hai đồng vị : ${}^{10}_{5}B$ và ${}^{11}_{5}B$. Hỏi có bao nhiêu phần trăm ${}^{11}_{5}B$ chứa trong axit ortho boric H_3BO_3 ?

Giải. Nếu kí hiệu phần trăm của đồng vị ${}^{11}_{5}B$ trong bo thiên nhiên là x, còn của đồng vị ${}^{10}_{5}B$ là $100 - x$, thì có thể viết

$$\frac{11 \cdot x + 10 \cdot (100 - x)}{100} = 10{,}81.$$

từ đó

$$x = 81\%.$$

Khối lượng phân tử của axit orthoboric bằng 61,84 đ.v.C. Chúng ta lập tỉ lệ thức :

61,84 đ. v. C . là 100%
10,81 đ. v. C . là x_1%

$$x_1 = \frac{10{,}81 \cdot 100}{61{,}84} = 17{,}48\%$$

Hàm lượng đồng vị ${}^{11}_{5}B$ trong axit orthoboric được tìm từ tỉ lệ thức

17,48 - 100%
x_2 - 81%

$$x_2 = \frac{17,48 \cdot 81}{100} = 14,16\%$$

Bài toán. Lập phương trình phản ứng chuyển plutoni ${}^{239}_{94}Pu$ thành curi ${}^{240}_{96}Cm$ khi bắn phá nó bằng các hạt α.

Giải. Hạt α là hạt nhân của nguyên tử heli có điện tích +2 và khối lượng 4 đ. v. C. $\left({}^{4}_{2}He\right)$ Nguyên tử plutoni kết hợp với một hạt α sẽ làm tăng điện tích dương của hạt nhân lên hai đơn vị, còn khối lượng của nó tăng lên bốn đơn vị. Vì khối lượng của curi chỉ lớn hơn khối lượng của plutoni một đơn vị, nên quá trình đang xét phải cho thoát ra ba nơtron theo phương trình :

$${}^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He = {}^{240}_{96}Cm + 3{}^{1}_{0}n.$$

CÂU HỎI KIỂM TRA VÀ NHỮNG BÀI TOÁN TỰ GIẢI

1. Dựa vào đâu để chia tất cả các nguyên tố thành kim loại và phi kim ? Tính quy ước của sự phân chia đó là gì ?
2. Số thứ tự của nguyên tố chỉ gì ?
3. Hiđro nào có tính chất bazơ mạnh hơn : $Ca(OH)_2$ hay $Ba(OH)_2$? Hiđroxit nào có tính chất axit mạnh hơn : $Si(OH)_4$ hay $Ge(OH)_4$? Hãy trả lời, nêu rõ lí do.
4. Gọi tên kim loại hoạt động nhất và phi kim hoạt động nhất.
5. Tại sao ở mangan tính chất kim loại chiếm ưu thế, trong khi đó các halogen nằm trong cùng nhóm lại là các phi kim điển hình ?
6. Khi cho 0,25g kim loại hóa trị hai tương tác với nước thì thoát ra 140 *ml* hiđro (điều kiện chuẩn). Đó là kim loại gì ?

   Trả lời : Ca.
7. Tính chất của hợp chất hiđro của những nguyên tố từ số 7 đến số 9 thay đổi như thế nào ?

8. Giecmani giống nguyên tố nào hơn : silic hay titan ?

9. Biết nhóm oxit là oxit lưỡng tính. Tali (III) oxit – nguyên tố nằm ở cùng nhóm, có tính lưỡng tính hay không ?

10. Tính chất của các nguyên tố thuộc nhóm năm từ nitơ đến bitmut thay đổi như thế nào ?

11. Giải thích tính trơ hóa học tương đối của các khí trơ như thế nào ?

12. Axit tương ứng với oxit cao của các nguyên tố thuộc nhóm bảy có công thức như thế nào ?

13. Nguyên tố tạo thành với hiđro một hỗn hợp chất chứa 12,5% hiđro. Oxit tạo muối cao nhất của nó là RO_2. Hãy gọi tên nguyên tố đó.

Trả lời : Si.

14. Ở các ion nào sự sắp xếp electron vào các mức năng lượng giống với nhau hơn : ở Ba^{2+} và Cs^+ hay ở Ba^{2+} và Hg^{2+} ?

15. Tính chất hóa học của $Cu(OH)_2$ và $Ca(OH)_2$ khác nhau ở chỗ nào ?

16. Những phản ứng nào xảy ra : a) khi thêm ít giọt kiềm vào dung dịch kẽm clorua ; b) khi thêm ít giọt kẽm clorua vào dung dịch kiềm ?

17. Các lantanoit được xếp vào một ô của hệ thống tuần hoàn. Có thể gọi chúng là các đồng vị được không ? Trả lời, nêu lí do.

18. Crom ở các trạng thái hóa trị ba vào hóa trị sáu giống những nguyên tố nào của chu kì III ?

19. Có thể goi PbO_2 là chì peoxit được không ?

20. Tính chất phi kim của crom và mangan thể hiện ở chỗ nào ? Chúng đóng vai trò phi kim trong các hợp chất nào và đóng vai trò kim loại trong các hợp chất nào ?

21. Tính chất của oxit và hiđroxit của cùng một kim loại thay đổi như thế nào khi tăng hóa trị của nó ?

22. Khối lượng nguyên tử của clo là 35,453. Trong thiên nhiên người ta gặp hai đồng vị bền của nguyên tố đó $^{35}_{17}Cl$ và $^{37}_{17}Cl$. Xác định hàm lượng phần trăm của đồng vị $^{35}_{17}Cl$ trong nó.

Trả lời : 77,4%.

23. Đồng vị thiên nhiên của kali $^{40}_{19}K$ bị phân rã, phát ra các hạt β. Kết quả thu được đồng vị của nguyên tố nào ?

24. Đồng vị uran - 238 phát ra một hạt α, hai hạt β và kết hợp nơtron. Kết quả thu được đồng vị của nguyên tố nào ?

Trả lời : $^{235}_{92}U$.

25. Khi phân chia thori thành hai mảnh, thoát ra một nơtron và tạo thành xenon $^{139}_{54}Xe$. Hãy xác định xem mảnh thứ hai là hạt nhân của nguyên tố nào ?

Trả lời : $^{92}_{36}Kr$.

26. Như đã biết, sự phân rã phóng xạ của hạt nhân uran -238 xảy ra qua radon $^{222}_{86}Rn$ đến chì $^{207}_{82}Pb$. Khi đó hạt nhân uran, sau đó hạt nhân radon cho thoát ra và hấp thụ những hạt nào, với số lượng bao nhiêu ?

Trả lời : $-8\alpha - 6\beta + {}^{1}_{0}n$

27. Tại sao độ mạnh của các axit halogenhiđric tăng từ flo đến iot ?

28. Lập phương trình phản ứng : a) xezi hiđroxit với hiđro selenua ; radi bromua với bạc nitrat.

29. Đồng chứa hai đồng vị : $^{65}_{29}Cu$ và $^{63}_{29}Cu$. Khối lượng nguyên tử của đồng bằng 63,54. Xác định phần trăm hàm lượng của mỗi một đồng vị.

Trả lời : 27% $^{65}_{29}Cu$; 73% $^{63}_{29}Cu$.

30. Khối lượng nguyên tử của hiđro điều chế từ nước là 1,008. Trong 1*g* nước có bao nhiêu nguyên tử đơteri

Trả lời : $5,35 . 10^{20}$.

31. Đồng thiên nhiên gồm hai đồng vị $^{65}_{29}Cu$ và $^{63}_{29}Cu$; khối lượng nguyên tử là 63,54 đ.v.C. Hỏi có bao nhiêu phần trăm $^{63}_{29}Cu$ trong đồng sunfat ngậm nước ?

Trả lời : 18,7 %.

32. Hàm lượng phần trăm của đồng vị bạc là : $^{109}_{47}Ag$ – 44% ; $^{107}_{47}Ag$ – 56%. Hỏi khối lượng nguyên tử của bạc ?

Trả lời : 107,88

33. Khi hấp thụ một hạt α và khí phát ra một nơtron thì hạt nhân của nguyên tử berili chuyển thành hạt nhân của nguyên tố khác. Nguyên tố đó là nguyên tố nào ?

Trả lời : $^{12}_{6}C$

34. Magie có ba đồng vị với các số khối 24 ; 25 và 26. Hàm lượng phần trăm của chúng tương ứng là : 78,60% ; 10,11% ; 11,29% . Xác định khối lượng nguyên tử của magie.

Trả lời : 24,32

35. Oxi là hỗn hợp của ba đồng vị với các số khối 16, 17, 18, hiđro là hỗn hợp của hai đồng vị với các số khối 1 và 2. Hỏi nước có thể gồm bao nhiêu dạng phân tử ?

Trả lời : 9.

CHƯƠNG III

LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Các tính chất của chất được quyết định bởi thành phần hóa học của nó, thứ tự kết hợp các nguyên tử thành phân tử và ảnh hưởng tương hỗ của chúng. Thuyết cấu trúc nguyên tử đã giải thích cơ chế tạo thành phân tử và bản chất của liên kết hóa học.

Các dạng quan trọng nhất của liên kết hóa học là : liên kết *ion* (liên kết điện hóa trị), liên kết *cộng hóa trị* (liên kết nguyên tử), liên kết *phối trí* và liên kết *hiđro*.

§27. LIÊN KẾT ION

Khi giải thích liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong các phân tử muối, oxit và kiềm, dùng lí thuyết liên kết ion là thuận lợi nhất.

Theo thuyết liên kết ion, cấu hình electron bền nhất của nguyên tử là cấu hình ở đó lớp electron ngoài có tám hay hai electron (tương tự các khí hiếm). Do lớp electron ngoài có độ bền đặc biệt, nên các khí trơ mới có tên gọi như vậy. Trạng thái của nguyên tử, ở đó lớp electron ngoài chứa mười tám electron, cũng là trạng thái khá bền.

Khi xảy ra phản ứng hóa học, các nguyên tử muốn đạt được cấu hình electron bền. Điều đó có được hoặc, bằng cách lấy electron từ nguyên tử của nguyên tố khác hoặc bằng cách cho electron lớp ngoài cho nguyên tử khác. Nguyên tử cho một phần electron sẽ có điện tích dương và trở thành ion dương. Nguyên tử kết hợp electron sẽ biến thành ion âm. Các ion tích điện khác dấu sẽ hút nhau nhờ lực hút tĩnh điện, tạo thành phân tử của hợp chất hóa học.

Chúng ta xét sự hình thành phân tử natri florua. Nguyên tử natri có cấu hình electron $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$. Nó dễ cho electron $3s$, vì có năng lượng ion hóa nhỏ 21,27 . 23,06 = 490,73 *kJ/mol*. Khi đó nguyên tử natri đạt được cấu hình electron bền gồm tám electron $2s^2\ 2p^6$, cấu hình này đặc trưng cho các khí trơ :

$$Na = Na^+ + e^-.$$

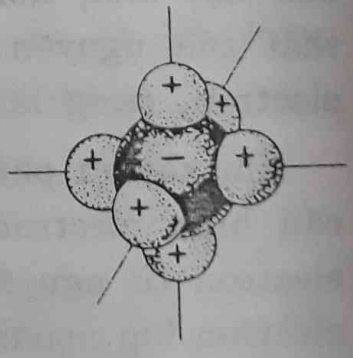
Cấu hình electron của nguyên tử flo $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ thiếu một electron mới đạt được trạng thái bền. Do có ái lực electron lớn 403,37 *kJ*, nên nguyên tử flo dễ dàng kết hợp thêm một electron. Khi đó có lớp ngoài xuất hiện cấu hình electron bền $s^2\ p^6$:

$$F + e^- = F^-.$$

Các ion khác dấu natri và flo xuất hiện do sự chuyển từ nguyên tử natri sang nguyên tử flo sẽ hút lẫn nhau và tạo thành phân tử natri florua, phân tử này được cấu trúc theo kiểu ion :

$$Na^+ + F^- = Na^+\ F^-.$$

Phân tử tạo thành từ các ion tích điện ngược dấu được gọi là *phân tử ion*, còn liên kết hóa học trong phân tử đó được gọi là *liên kết ion*. Phân tử ion tồn tại ở những chất nằm ở trạng thái khí, khi làm lạnh thì chúng tạo thành những cấu trúc đều về mặt hình học, những cấu trúc này tạo thành khung của tinh thể. Ví dụ tinh thể natri clorua là tổ hợp của một số lớn ion Na^+ và Cl^-, chúng định hướng đối với nhau theo cách nhất định.



Hình 16. Sự phối trí của các ion trong tinh thể natri clorua.

Từ tinh thể không thể tách ra được những phân tử riêng rẽ. Vì vậy khái niệm "phân tử" đối với những hợp chất này chỉ là quy ước và nó được sử dụng để chỉ thành phần và tỉ lệ định lượng của các ion trong hợp chất. Từ hình 16 thấy rằng mỗi ion Na^+ được bao quanh bởi sáu ion Cl^-,

và mỗi ion Cl^- về phần mình lại được bao quanh bởi sáu ion Na^+. Số nguyên tử hoặc ion bao quanh nguyên tử hoặc ion trong tinh thể được gọi là *số phối trí*. Trong tinh thể natri clorua số phối trí đối với các ion natri và clo đều bằng sáu.

Cơ sở của khái niệm về liên kết ion là khái niệm về tương tác tĩnh điện của các ion tích điện khác dấu. Khả năng nguyên tử mất electron chuyển thành ion tích điện dương được quyết định bởi đại lượng năng lượng ion hóa của nguyên tố. Bảng 4 đưa ra các đại lượng năng lượng ion hóa đối với nguyên tử của một số nguyên tố.

Từ bảng đó thấy rằng ở các phân nhóm chính khi đi từ trên xuống dưới sự bứt electron ra khỏi nguyên tử càng dễ dàng. Khi chuyển sang mức tiếp theo với giá trị số lượng tử chính bé thì năng lượng ion hóa tăng lên mạnh. Ví dụ, năng lượng bứt electron thứ nhất ra khỏi ion liti nhỏ hơn năng lượng bứt electron thứ hai 14 lần. Điều này giải thích tại sao chỉ một electron của nguyên tử liti hoặc của kim loại kiềm khác và không quá hai electron của nguyên tử berili tham gia tạo thành hợp chất.

BẢNG 4

NĂNG LƯỢNG ION HÓA NGUYÊN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ THUỘC PHÂN NHÓM CHÍNH NHÓM MỘT VÀ NHÓM HAI CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN *kJ/ mol*

Nguyên tố	Năng lượng cần thiết để bứt đứt		Nguyên tố	Năng lượng cần thiết để bứt đứt		
	electron thứ nhất	electron thứ hai		electron thứ nhất	electron thứ hai	electron thứ ba
Li	518	7285	Be	899	1755	14816
Na	493	4556	Mg	735	1446	
K	418	3063	Ca	589	1145	
Rb	401	2650	Sr	547	1061	
Cs	378	2290	Ba	501	836	

Ion tích điện âm được tạo thành do sự kết hợp vào nguyên tử phi kim. Thước đo khả năng kết hợp đó là ái lực electron, nó được đặc trưng bằng năng lượng thoát ra khi tạo thành ion tích điện âm. Dưới đây là giá trị ái lực electron của các halogen.

Nguyên tố	F	Cl	Br	I
Ái lực electron, kJ/mol...	349	365	343	316

Trong dãy các halogen từ flo đến iot ái lực electron giảm, nhưng ở clo nó cao hơn chút ít so với ở flo. Đó là vì ở các nguyên tố của chu kì ba xuất hiện các ocbitan 3*d* trống, các obitan này không có ở flo là nguyên tố của chu kì hai.

Chất chứa liên kết ion trong phân tử có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao, ở trạng thái nóng chảy và trong dung dịch chúng phân li thành các ion, do đó dẫn điện được.

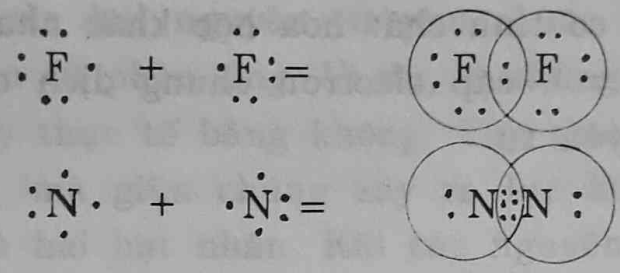
Hợp chất ion được tạo thành khi những nguyên tố khác nhau nhiều về tính chất hóa học tham gia phản ứng. Các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn càng nằm cách xa nhau, thì liên kết ion trong hợp chất của chúng càng thể hiện nhiều hơn. Ngược lại, trong phân tử tạo thành bởi những nguyên tử như nhau, hay bởi những nguyên tử của các nguyên tố gần nhau, về tính chất hóa học, thì những kiểu liên kết khác sẽ xuất hiện. Vì vậy thuyết liên kết ion được sử dụng một cách hạn chế.

§28. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ

Giống như thuyết liên kết ion, cơ sở của thuyết liên kết cộng hóa trị là khái niệm về độ bền đặc biệt của nguyên tử có lớp vỏ electron ngoài cùng tám electron. Liên kết cộng hóa trị khác liên kết ion ở chỗ khi nó xuất hiện thì các nguyên tử đạt được cấu hình bền không phải bằng cách cho hay nhận electron, mà bằng cách tạo thành một hoặc một số cặp electron chung. Hai nguyên tử tham gia tạo thành cặp electron bằng cách mỗi

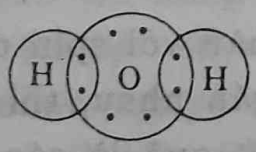
nguyên tử bỏ ra một electron. Các electron này thuộc đồng thời về các lớp electron ngoài của cả hai nguyên tử, bổ sung số electron của chúng đến tám.

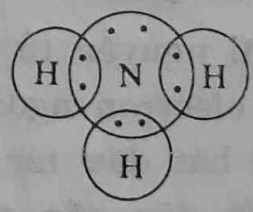
Nếu kí hiệu số electron ở lớp electron ngoài của nguyên tử bằng các chấm xung quanh kí hiệu nguyên tố, thì có thể biểu diễn sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong các phân tử flo và nitơ như sau :



Lớp ngoài của nguyên tử flo có bảy electron. Mỗi nguyên tử flo dùng một electron để tạo thành cặp electron chung, do đó cả hai nguyên tử trong phân tử flo đều đạt được cấu hình electron của khí trơ gần nhất là neon. Các nguyên tử nitơ, ở lớp ngoài của mỗi nguyên tử có năm electron, sẽ tạo thành ba cặp electron chung. Trong trường hợp này các nguyên tử trong phân tử nitơ cũng đạt được cấu hình bền tám electron.

Có thể lấy nước và amoniac làm ví dụ về những hợp chất phức tạp hơn có liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử :





Trong phân tử nước mỗi nguyên tử hiđro liên kết với nguyên tử oxi bằng một cặp electron chung. Khi đó ở lớp ngoài của oxi xuất hiện cấu hình tám electron còn ở cả hai nguyên tử hiđro đều xuất hiện lớp hai electron bền. Các nguyên tử hiđro

trong amoniac có cấu trúc electron tương tự, còn nguyên tử nitơ liên kết với chúng có tám electron ở lớp ngoài. Ở các phân tử flo, nitơ và một số phân tử khác tạo thành bởi các nguyên tử cùng tên hoặc bởi các nguyên tử gần nhau về tính chất hóa học, liên kết cộng hóa trị là liên kết không có cực, vì cặp electron chung nằm đối xứng đối với các hạt nhân của cả hai nguyên tử và bị các hạt nhân hút với lực như nhau.

Trong phân tử của các hợp chất phức tạp hơn, tạo thành bởi các nguyên tố có tính chất hóa học khác nhau (NH_3, H_2S, H_2O, HCl, HBr v.v..), cặp electron chung dịch chuyển ít hay nhiều về một nguyên tử.

§29. SỰ HÌNH THÀNH CẶP ELECTRON CHUNG

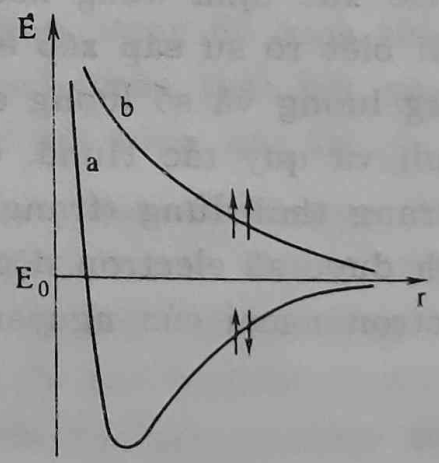
Theo thuyết liên kết hóa học hiện đại dựa trên các khái niệm cơ lượng tử, thì một trong những cách có thể có của tương tác hóa học giữa hai nguyên tử là sự hình thành cặp electron chung nhờ các electron độc thân có spin đối song của các nguyên tử đó. Các nguyên tử có các electron độc thân với spin song song sẽ đẩy nhau, và sẽ không xuất hiện liên kết hóa học giữa chúng. Phân tử bền chỉ được hình thành khi thế năng của nó nhỏ thua thế năng tổng cộng của các nguyên tử tạo thành nó. Các năng lượng đó càng khác nhau nhiều, thì phân tử càng bền.

Khi hai nguyên tử có các electron độc thân với spin đối song ở các vỏ electron ngoài của mình tiến lại gần nhau, thì lực hút tương hỗ bắt đầu tác dụng giữa chúng. Kết quả là các nguyên tử đó tiến đến gần nhau hơn, xảy ra sự khép kín các trường và hình thành các cặp electron. Nhưng phép tính toán cho thấy rằng bản thân sự khép kín từ trường của các electron với các spin ngược hướng nhau chỉ cho một phần rất nhỏ năng lượng tổng cộng thoát ra khi hình thành liên kết hóa trị bền giữa

các nguyên tử. Chỉ nên coi sự có mặt các electron độc thân là điều kiện cần để hình thành liên kết hóa học, liên kết này là kết quả tương tác sâu xa của cặp electron với các hạt nhân của hai nguyên tử, nơi mà các lực điện đóng vài trò chủ yếu.

Phép tính toán cơ lượng tử cho thấy rằng về mặt năng lượng sự có mặt cặp electron trong trường của hai hạt nhân thuận lợi hơn so với sự có mặt mỗi electron độc thân trong trường hạt nhân của mình. Năng lượng tương tác của cặp electron với các hạt nhân của hai nguyên tử phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử phản ứng. Ví dụ, ở những khoảng cách lớn năng lượng này thực tế bằng không. Tùy theo sự đến gần của các nguyên tử, mà giữa chúng xảy ra lực hút tương hỗ giữa cặp electron và hai hạt nhân. Khi các nguyên tử tiếp tục tiến đến gần nhau, thì ưu thế là lực đẩy giữa các hạt nhân nguyên tử tích điện cùng dấu. Vì vậy liên kết hóa học giữa hai nguyên tử được đặc trưng bằng một khoảng cách xác định nghiêm ngặt giữa các hạt nhân, ở đó lực hút giữa các nguyên tử là cực đại. Khoảng cách này được gọi là *độ dài liên kết*.

Phép tính toán cơ lượng tử đối với phân tử hiđro cho biết rằng khi hai nguyên tử hiđro với các spin đối song tiến lại gần nhau, thì năng lượng toàn bộ của hệ giảm, đi qua cực tiểu, và khi các nguyên tử tiếp tục đến gần thì năng lượng đó tăng đột ngột do lực đẩy tương hỗ của các hạt nhân nguyên tử hiđro tích điện dương (h.17). Giá trị cực tiểu năng lượng của hệ thấp hơn rất nhiều so với tổng năng lượng của hai nguyên tử hiđro. Điều đó có nghĩa là ở một khoảng cách gần nhau nhất định của hai nguyên tử hiđro với các



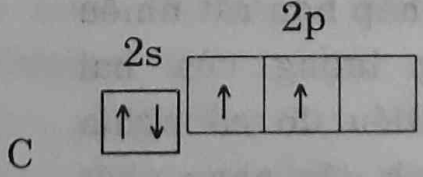
Hình 17. Năng lượng của hệ gồm hai nguyên tử hiđro.

spin đối song có thể hình thành phân tử hiđro bền H_2. Ngược lại, sự đến gần của hai nguyên tử hiđro với các spin song song sẽ làm tăng liên tục năng lượng của hệ (đường *b*, h. 17) và do đó trong trường hợp này không thể hình thành phân tử hiđro.

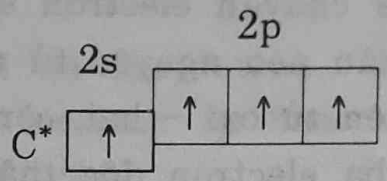
Sự hình thành liên kết hóa học giữa hai nguyên tử tương tác là kết quả của *sự che phủ các đám mây electron của chúng* khi chúng tiến đến gần nhau. Do sự che phủ các đám mây, mà mật độ điện tích âm trong vùng giữa hai hạt nhân nguyên tử tăng lên. Các hạt nhân tích điện dương được hút về vùng che phủ các đám mây electron và kết quả là phân tử được hình thành. Những khái niệm về cơ chế tương tác của hai nguyên tử vừa nêu trên là cơ sở của thuyết liên kết hóa học mang tên là *phương pháp liên kết hóa trị*.

Từ điều vừa nói, chúng ta thấy rằng *hóa trị của nguyên tố được quyết định bởi số electron độc thân tham gia hình thành liên kết hóa học*. Các electron độc thân của nguyên tố phân nhóm chính được phân bố vào các obitan *s* và *p* của lớp electron ngoài. Ở nguyên tố phân nhóm phụ, trừ lantanoit và actinoit, các electron hóa trị được phân bố vào obitan *s* của lớp ngoài và các obitan *d* của lớp kề ngoài.

Để xác định đúng hóa trị của một nguyên tố nào đó, cần phải biết rõ sự sắp xếp electron vào các mức và các phân mức năng lượng và số lượng electron độc thân. Căn cứ vào quy tắc Pauli và quy tắc Hund, đối với nguyên tử của mỗi nguyên tố ở trạng thái dừng (trạng thái không bị kích thích) có thể xác định được số electron độc thân. Ví dụ, ở trạng thái cơ bản lớp electron ngoài của nguyên tử cacbon có cấu trúc.



Từ sơ đồ này thấy rằng ở trạng thái không bị kích thích, nguyên tử cacbon có hai electron độc thân. Do đó, nhờ chúng có thể tạo thành hai cặp electron để thực hiện hai liên kết cộng hóa trị. Nhưng người ta biết rõ rằng đối với cacbon đặc trưng hơn cả là những hợp chất trong đó nó có hóa trị bốn. Điều đó là do ở nguyên tử bị kích thích* (nhận thêm năng lượng) xảy ra sự "tách" cặp electron 2*s* và chuyển một electron 2*s* đó lên obitan 2*p*



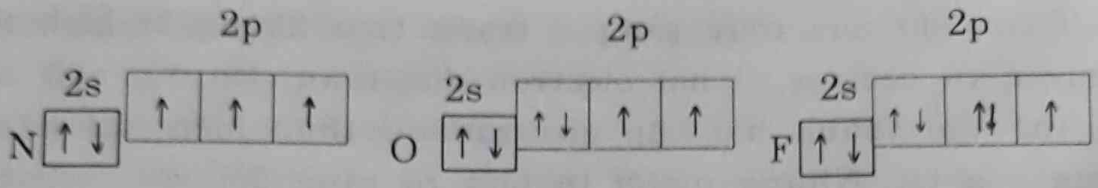
Nguyên tử cacbon khi đó có bốn electron độc thân và có thể tham gia hình thành bốn liên kết cộng hóa trị.

Sự tách các electron đã ghép đôi đòi hỏi phải tiêu tốn năng lượng, vì sự ghép đôi các electron kèm theo sự giảm thế năng của nguyên tử. Nhưng sự tiêu tốn năng lượng để chuyển nguyên tử sang trạng thái bị kích thích được bù trừ bởi năng lượng thoát ra do sự hình thành các cặp electron chung liên kết các nguyên tử lại với nhau. Sự tiêu tốn năng lượng để kích thích nguyên tử cacbon được bù trừ một cách thừa thãi bởi năng lượng thoát ra khi hình thành bốn liên kết cộng hóa trị.

Còn nếu sự tiêu tốn năng lượng để tạo thêm số electron độc thân vượt quá năng lượng thoát ra khi hình thành liên kết hóa học, thì những hệ như thế không lợi về mặt năng lượng và trên thực tế không thực hiện được. Ví dụ các nguyên tử nitơ, oxi và flo ở trạng thái dừng có ba, hai và một electron độc thân ở lớp *L* và ở lớp đó không có các obitan trống :

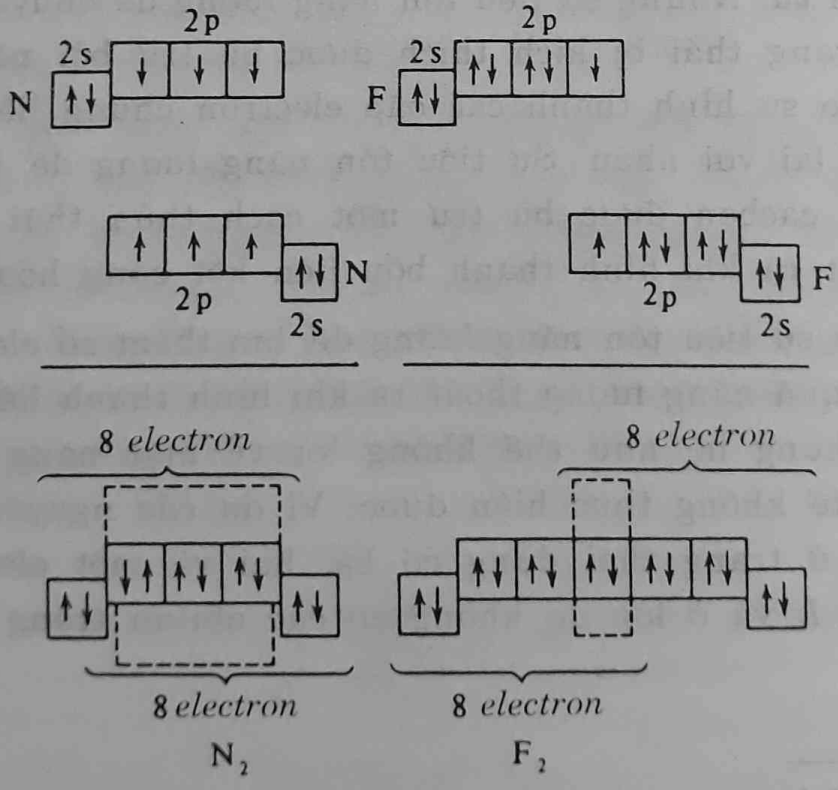
---

* Nguyên tử ở trạng thái bị kích thích được kí hiệu bằng dấu sao, ví C^*, N^*, v.v.

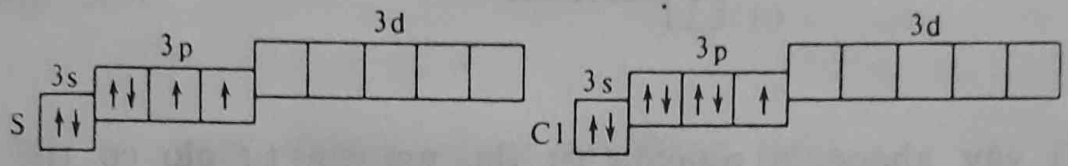


Sự tăng số electron độc thân ở nguyên tử của các nguyên tố đó chỉ có thể thực hiện được bằng cách chuyển một trong số các electron sang lớp M đứng sau. Năng lượng thoát ra khi hình thành các liên kết cộng hóa trị không đủ để bù lại năng lượng cần thiết để chuyển electron sang lớp sau. Vì vậy, nhờ các electron độc thân nên nguyên tử nitơ tạo thành ba liên kết cộng hóa trị, nguyên tử oxi - hai, còn nguyên tử flo - chỉ một liên kết. Nitơ có ba electron độc thân 2*p*, nên trong các hợp chất với hiđro hoặc với kim loại nó có hóa trị ba ; oxi có hai electron độc thân - có hóa trị hai, còn flo khi tương tác với hiđro hoặc kim loại thể hiện là nguyên tố hóa trị một.

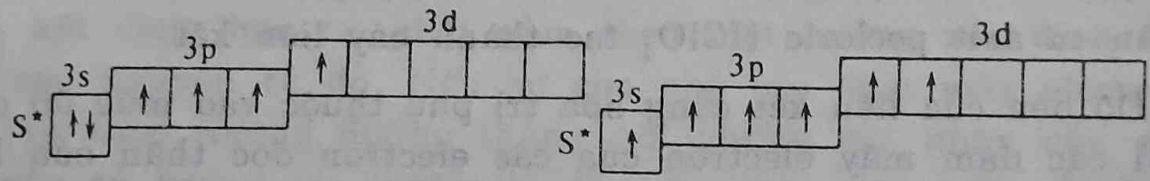
Sự hình thành các phân tử nitơ và flo có thể được biểu diễn bằng sơ đồ sau :



Ở nguyên tử của nguyên tố thuộc chu kì ba các electron được xếp vào ba lớp, đồng thời lớp ngoài với số lượng tử chính $n = 3$ chỉ chứa electron ở các obitan $3s$ và $3p$, trong khi đó obitan $3d$ còn trống. Ví dụ, ở các nguyên tử lưu huỳnh và clo ở trạng thái không bị kích thích các electron được sắp xếp như sau :

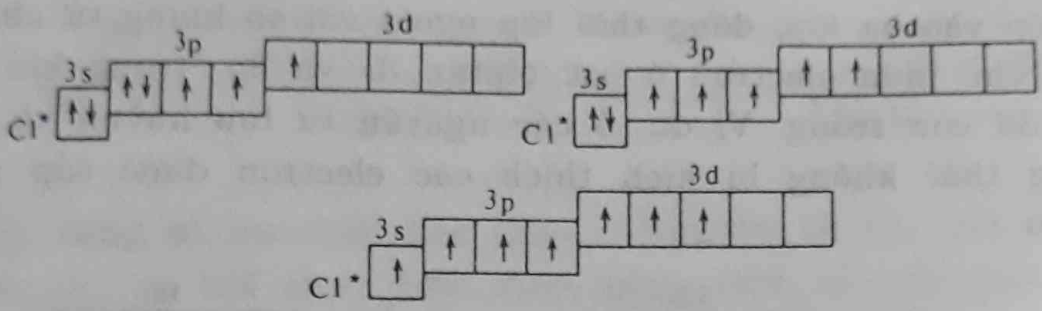


Khi kích thích nguyên tử lưu huỳnh, thì có thể tăng số electron độc thân do các electron $3p$ hoặc các electron $3p$ và $3s$ chuyển sang obitan $3d$ trống :



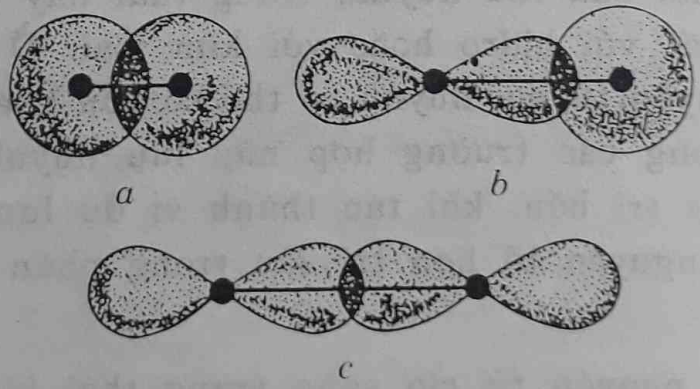
Từ các sơ đồ nêu trên thấy rằng ở trạng thái cơ bản nguyên tử lưu huỳnh có hai electron độc thân – điều đó ứng với trạng thái hóa trị hai của lưu huỳnh, trạng thái này được thể hiện ở các hợp chất với hiđro hoặc với kim loại. Ở trạng thái bị kích thích nguyên tử lưu huỳnh có thể có bốn hoặc sáu electron độc thân. Trong các trường hợp này lưu huỳnh thể hiện là nguyên tố hóa trị bốn, khi tạo thành ví dụ lưu huỳnh đioxit SO_2, hoặc là nguyên tố hóa trị sáu trong phân tử lưu huỳnh trioxit SO_3.

Sự chuyển nguyên tử clo sang trạng thái bị kích thích đi đôi với sự tách các electron đã ghép đôi ở các obitan $3s$ và $3p$, chuyển chúng sang obitan $3d$ tự do, gần về năng lượng. Kết quả là số lượng electron độc thân ở nguyên tử clo tăng lên từ một ở nguyên tử không bị kích thích đến ba, năm hoặc bảy ở nguyên tử clo bị kích thích :



Vì vậy khác với nguyên tử flo, nguyên tử clo có thể tham gia tạo thành không chỉ một, mà là ba, năm hoặc bảy liên kết cộng hóa trị. Ví dụ, trong phân tử axit hipoclorơ HClO nguyên tử clo tạo thành một liên kết cộng hóa trị, trong axit clorơ $HClO_2$ độ cộng hóa trị của clo bằng ba, trong axit cloric $HClO_3$ nguyên tử clo tạo thành năm liên kết cộng hóa trị, còn trong phân tử axit pecloric $HClO_4$ tạo thành bảy liên kết.

Độ bền của liên kết cộng hóa trị phụ thuộc vào mức độ che phủ các đám mây electron của các electron độc thân của hai nguyên tử. Sự che phủ các đám mây electron có thể xảy ra với mức độ ít hay nhiều tùy thuộc vào kiểu obitan tham gia tạo thành liên kết hóa học.



Hình 18. Sơ đồ biểu diễn sự che phủ các obitan *s (a)* các obitan *s* và *p (b)*, các obitan *p (c)*.

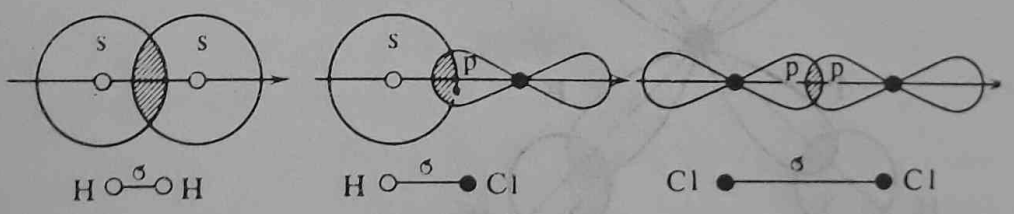
Nếu lấy đại lượng che phủ hai obitan *s* làm đơn vị, thì đại lượng che phủ các obitan *s* và *p* là 1,7, có đại lượng che phủ

hai ocbitan *p* bằng ba. Hình 18 là sơ đồ biểu diễn sự che phủ các ocbitan thuộc các kiểu khác nhau.

Vùng che phủ các đám mây electron nằm trong trường của hai hạt nhân và có mật độ electron cao nhất. Các đám mây electron tạo thành cặp chung mà che phủ nhau càng mạnh, thì các nguyên tử liên kết với nhau càng bền và năng lượng liên kết càng cao.

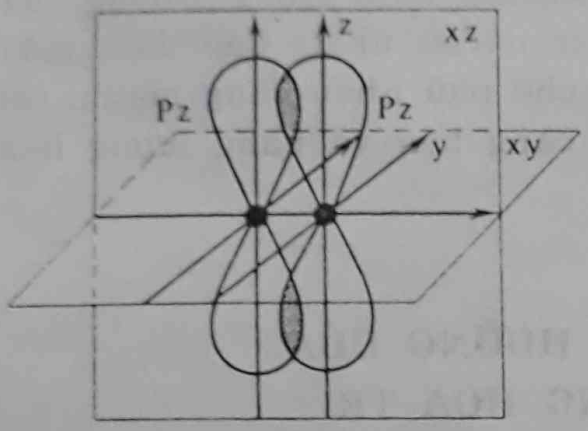
§30. TÍNH ĐỊNH HƯỚNG CỦA LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ

Ở trên chúng ta đã nói rằng các obitan electron (trừ các obitan *s*) có tính định hướng không gian. Vì vậy là kết quả của sự che phủ các đám mây electron của các nguyên tử tương tác, liên kết cộng hóa trị phải nằm theo một hướng xác định đối với các nguyên tử đó. Nếu sự che phủ các đám mây electron xảy ra theo hướng đường thẳng nối những hạt nhân của các nguyên tử tương tác (nghĩa là dọc theo trục liên kết), thì liên kết cộng hóa trị tạo thành được gọi là *liên kết* σ (liên kết xích-ma) (h.19).



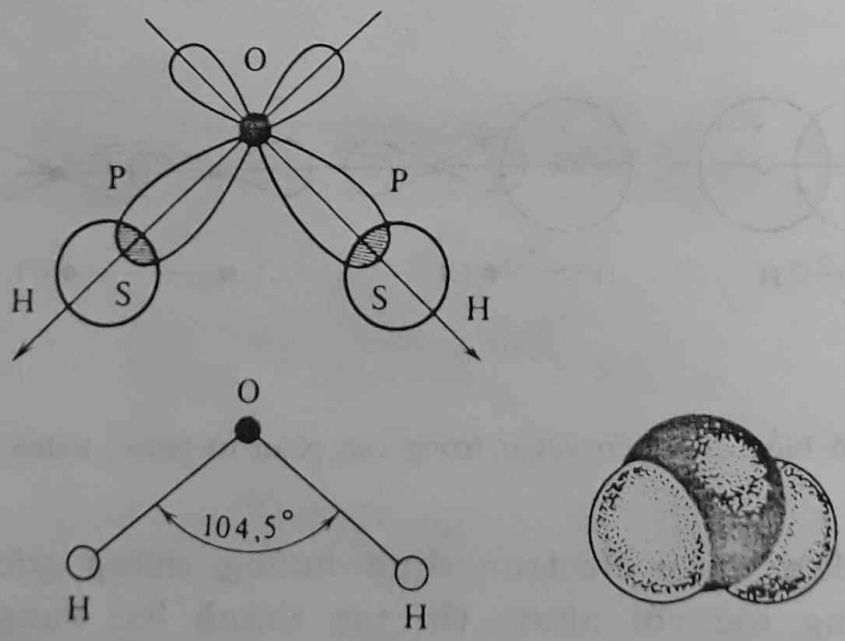
Hình 19. Sơ đồ biểu diễn liên kết σ trong các phân tử hiđro, hiđro clorua, clo.

Khi các đám mây electron định hướng thẳng góc với trục liên kết tương tác với nhau, thì tạo thành hai vùng che phủ nằm ở hai phía của trục đó. Liên kết cộng hóa trị như thế được gọi là *liên kết* π (liên kết pi) (h.20).



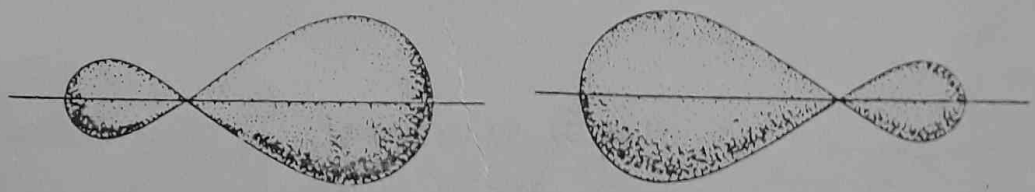
Hình 20. Sơ đồ biểu diễn liên kết π

Sử dụng khái niệm về tính định hướng của liên kết cộng hóa trị, có thể giải thích được sự phân bố không gian các nguyên tử trong một số phân tử. Ví dụ, trong phân tử nước liên kết giữa các nguyên tử được thực hiện bởi hai liên kết cộng hóa trị, chúng tạo thành khi các đám mây electron 1*s* của hai nguyên tử hiđro che phủ với các đám mây electron của hai electron độc thân 2*p* của nguyên tử oxi (h.21). Các đám mây electron *p* của nguyên tử oxi nằm thẳng góc với nhau, vì vậy người ta cho rằng phân tử nước phải có cấu trúc góc. Kết luận này được xác nhận bởi những nghiên cứu về cấu trúc. Nhưng nên lưu ý rằng góc giữa các liên kết cộng hóa trị là 104,5°, chứ không phải 90°, như người ta chờ đợi. Sự khác nhau giữa các góc hóa trị tính được và xác định được bằng

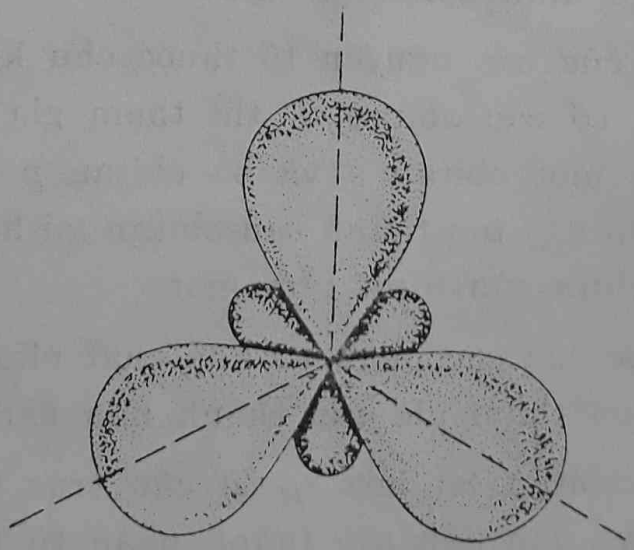


Hình 21. Cấu trúc của phân tử nước

thực nghiệm còn được thấy ở nhiều hợp chất khác. Có thể giải thích điều này bằng *sự lai hóa các obitan nguyên tử*. Khi tạo thành phân tử thì các đám mây electron thay đổi hình dạng của mình. Ví dụ, thay cho các đám mây electron *s* và *p* không tương đương có thể tạo thành những đám mây electron (hỗn hợp) lai hóa tương đương. Do sự lai hóa mà các đám mây electron có dạng kéo dài hơn. Điều này làm cho vùng che phủ của nó lớn hơn, và do đó làm tăng năng lượng của liên kết cộng hóa trị. Sự dôi năng lượng vượt quá sự tiêu tốn năng lượng để thực hiện sự lai hóa các obitan electron. H. 22 là dạng của đám mây lai hóa *sp*. Từ một obitan *s* và một obitan *p* tạo thành hai obitan lai hóa *sp*, chúng vươn dài theo các hướng ngược nhau. Tùy thuộc vào số và kiểu obitan tham gia lai hóa, mà sự phân bố tương hỗ các obitan lai hóa trong không

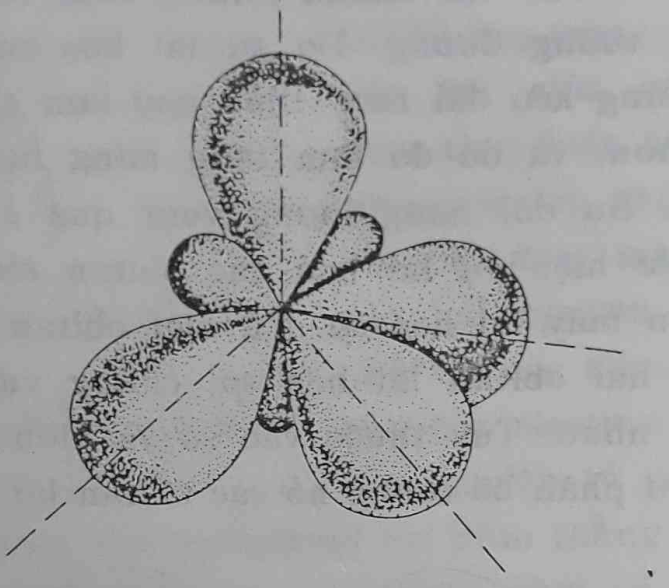


Hình 22. Sự lai hóa *sp*



Hình 23. Sự lai hóa sp^2

gian sẽ khác nhau. Nếu một obitan s và hai obitan p tham gia lai hóa (lai hóa sp^2) thì tạo thành ba obitan lai hóa tương đương nằm trong một mặt phẳng và định hướng đối với nhau theo góc 120° (h. 23).



Hình 24. Sự lai hóa sp^3

Khi xảy ra sự lai hóa sp^3 với sự tham gia của một obitan s và ba obitan p, bốn obitan tạo thành tương đương sẽ hướng đến các đỉnh của hình bốn mặt (h.24)

Ở nguyên tử của các nguyên tố thuộc chu kì ba và các chu kì tiếp theo mà có các obitan d, thì tham gia lai hóa thường là hai obitan d, một obitan s và ba obitan p (lai hóa d^2sp^3). Trong trường hợp này tạo thành sáu obitan lai hóa tương đương, hướng đến các đỉnh của hình tám mặt.

Dạng hình học của các phân tử hợp chất phụ thuộc vào kiểu các obitan lai hóa tham gia tạo thành liên kết cộng hóa trị.

Ứng với các obitan lai hóa sp là cấu trúc thẳng của phân tử, sự lai hóa sp^2 dẫn đến tạo thành phân tử tam giác phẳng, sự lai hóa sp^3 tạo thành phân tử dạng hình bốn mặt, kết quả của sự lai hóa $d^2\ sp^3$ là tạo thành phân tử có cấu hình tám mặt.

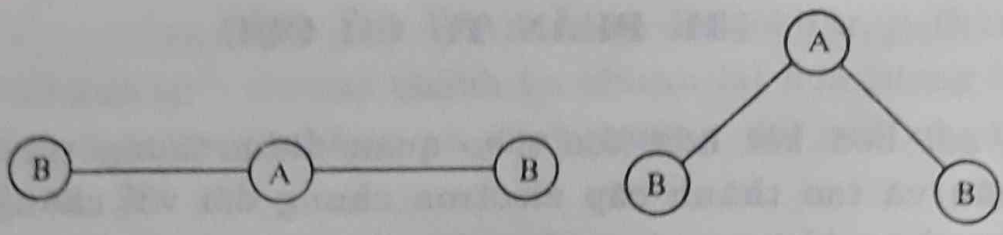
§31. PHÂN TỬ CÓ CỰC

Khi xét liên kết hóa học theo quan điểm tương tác của hai hạt nhân và tạo thành cặp electron chung đối với chúng, người ta thấy rằng không có ranh giới rõ rệt giữa liên kết ion và liên kết cộng hóa trị.

Nếu phân tử được tạo thành bởi các nguyên tử giống nhau, thì cặp electron thuộc về hai nguyên tử với mức độ hoàn toàn bằng nhau, và cả hai nguyên tử đều trung hòa điện. Nhưng trong trường hợp phân tử gồm những nguyên tử khác nhau, thì cặp electron liên kết thường dịch chuyển về phía một trong chúng, về phía nguyên tử nào có ái lực electron lớn hơn. Ví dụ trong các hợp chất halogen với hiđro cặp electron chung dịch chuyển về phía nguyên tử halogen, kết quả là phần phân tử chứa halogen mang một phần điện tích âm, còn phần chứa hiđro mang một phần điện tích dương. Nhưng sự có mặt các điện tích từng phần ở các phần riêng rẽ của phân tử chưa có nghĩa là tạo thành các ion. Liên kết cộng hóa trị có cặp electron dịch chuyển về phía một nguyên tử được gọi là *liên kết có cực*.

Trong hợp chất của các nguyên tố thuộc một chu kì cặp electron chung dịch chuyển về phía nguyên tử của nguyên tố đứng bên phải trong bảng. Trong hợp chất của các nguyên tố thuộc một phân nhóm, cặp electron dịch chuyển về phía nguyên tử của nguyên tố có khối lượng nguyên tử nhỏ hơn.

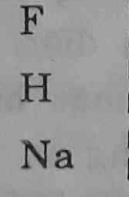
Có thể xem phân tử có cực là lưỡng cực điện, ở đó các điện tích khác nhau về dấu nhưng bằng nhau về đại lượng được phân bố ở một khoảng cách nhất định đối với nhau. Thước đo độ có cực của phân tử là *momen lưỡng cực* , đó là tích số của điện tích với khoảng cách giữa tâm điện tích âm và tâm điện tích dương trong phân tử. Sự có mặt hay vắng mặt momen lưỡng cực ở phân tử cho phép chúng ta suy ra cấu trúc hình học của phân tử đó. Ví dụ, phân tử kiểu AB_2 có thể có cấu trúc thẳng hoặc cấu trúc góc :



Cấu trúc thẳng được đặc trưng bởi sự phân bố đối xứng các điện tích và ứng với phân tử không có cực. Ngược lại, ở phân tử có cấu trúc góc có điện tích phân bố bất đối xứng. Phân tử CO_2 không có cực, còn phân tử SO_2 có momen lưỡng cực, từ đó có thể kết luận rằng phân tử cacbon đioxit có cấu trúc thẳng và phân tử lưu huỳnh đioxit có cấu trúc góc.

Tính chất của các chất phụ thuộc vào độ có cực của phân tử của chúng. Các phân tử có cực hướng các cực tích điện khác dấu vào nhau. Sự hút lẫn nhau giữa các phân tử có cực là kết quả của sự tương tác đó. Vì vậy chất được tạo thành bởi các phân tử có cực có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn so với chất mà phân tử của chúng không có cực.

Đại lượng momen, lưỡng cực của chất lỏng liên hệ mật thiết với khả năng hòa tan của nó. Độ có cực của phân tử dung môi càng lớn, thì độ tan của hợp chất có cực hoặc hợp chất ion trong dung môi đó càng cao. Do xảy ra tương tác lưỡng cực - lưỡng cực hoặc ion - lưỡng cực với chất tan, mà các phân tử dung môi có cực tạo điều kiện cho sự phân li chất tan thành các ion. Ví dụ dung dịch hiđro clorua trong nước (phân tử của nó có cực) dẫn điện tốt. Dung dịch hiđro clorua trong benzen có tính dẫn điện không rõ rệt. Điều đó chứng tỏ không có sự ion hóa hiđro clorua trong dung dịch benzen, vì các phân tử benzen không có cực.



Hình 25 . Vị trí của cặp electron chung trong các phân tử flo, hiđro florua và natri florua.

Có thể đặc trưng định lượng về độ có cực của liên kết bằng cách so sánh *độ âm điện* của các nguyên tố. Đại lượng này là tổng đại số năng lượng ion hóa và ái lực electron. Người ta lấy độ âm điện của liti làm đơn vị. Độ âm điện của các nguyên tố khác được biểu diễn theo các đại lượng tương đối và bằng : 0,9 đối với natri ; 0,8 đối với kali ; 2,1 đối với hiđro ; 3 đối với nitơ ; 3,5 đối với oxi ; 3 đối với clo ; 4 đối với flo v.v....

Chẳng hạn, độ có cực của liên kết trong phân tử hiđro clorua có thể được xác định theo công thức sau đây :

$$p_{HCl} = \frac{E_{Cl} - E_H}{E_{Cl} + E_H} \cdot 100,$$

p_{HCl} là độ có cực của liên kết, tính bằng phần trăm ; E_{Cl} là độ âm điện của clo, E_H là độ âm điện của hiđro .

Thay giá trị tương ứng của các độ âm điện vào, chúng ta tìm được.

$$p_{HCl} = \frac{(3 - 2,1) \cdot 100}{3 + 2,1} \approx 18\%$$

Nếu lấy độ có cực của liên kết ion là 100%, còn của liên kết cộng hóa trị là không, thì 18% có nghĩa là trong phân tử hiđro clorua liên kết có 18% là ion và 82% là cộng hóa trị.

Có thể hiểu được sự dịch chuyển cặp electron chung về phía nguyên tố có độ âm điện lớn hơn khi xét hình 25.

Phân tử trong đó các nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết có cực được gọi là *phân tử có cực*. Ví dụ về phân tử có cực là phân tử H_2O, NH_3, HCl. Trong phân tử nhiều nguyên tử của các hợp chất, một phần các nguyên tử liên kết bằng liên kết ion, một phần bằng liên kết cộng hóa trị, đồng thời các liên kết cộng hóa trị có thể có cực, có thể không có cực. Trong những trường hợp đó, nhìn chung thì độ có cực của phân tử phụ thuộc vào độ có cực của các liên kết riêng rẽ, vào sự phân bố chúng trong phân tử của hợp chất phức tạp và vào cấu trúc của phân tử nhiều nguyên tử.

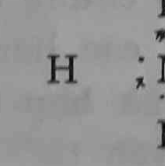
Các chất mà phân tử của chúng có cực đều dẫn điện được trong dung dịch và ở thể nóng chảy, trong đa số trường hợp chúng tan tốt trong các dung môi có cực ví dụ trong nước. Các chất mà phân tử của chúng không có cực tan tốt trong các dung môi không có cực, ví dụ trong benzen, cacbon tetraclorua v.v...

Có thể coi hợp chất ion tạo thành từ những nguyên tử của các nguyên tố khác nhau nhiều về tính chất hóa học là trường hợp giới hạn của liên kết cộng hóa trị có cực, khi đó cặp electron chung chuyển hoàn toàn sang một trong những nguyên tử của hợp chất.

§32. LIÊN KẾT PHỐI TRÍ VÀ LIÊN KẾT HIĐRO

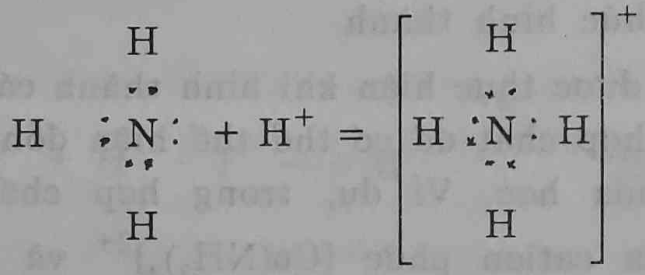
Liên kết phối trí. Trên kia đã nói rằng liên kết cộng hóa trị có cực và không có cực được tạo thành bởi cặp electron chung lấy từ hai nguyên tử tham gia vào liên kết hóa học. Ví dụ, nguyên tử nitơ có cấu trúc electron lớp ngoài ở trạng thái dừng là $2s^2\ 2p^3$. Nhờ ba electron *p* độc thân mà hình thành ba liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử hiđro, khi nitơ chuyển thành amoniac. Hai electron *s* ghép đôi của nguyên tử nitơ không tham gia vào phản ứng đó, cặp electron này không phân chia.

Nếu kí hiệu electron ban đầu thuộc nguyên tử nitơ bằng dấu chấm, còn electron thuộc nguyên tử hiđro bằng dấu nhân thì có thể biểu diễn cấu trúc electron của phân tử amoniac bằng sơ đồ sau :

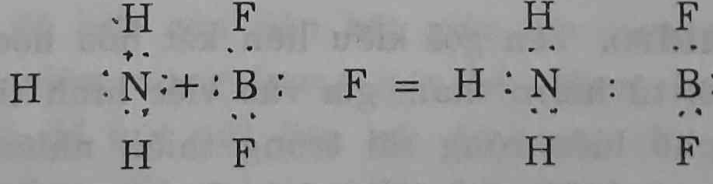


Trong số tám electron ngoài của nguyên tử nitơ có sáu electron tham gia tạo thành ba liên kết cộng hóa trị và là các electron chung của nguyên tử nitơ và các nguyên tử hiđro, còn hai electron chỉ thuộc về nguyên tử nitơ. Cặp electron này có thể tham gia hình thành một liên kết cộng hóa trị với nguyên tử khác có obitan electron trống.

Ví dụ, ở nguyên tử hiđro obitan 1*s* có một electron còn ở ion hiđro obitan đó hoàn toàn trống. Vì vậy giữa phân tử amoniac và ion hiđro xuất hiện liên kết cộng hóa trị, ở đó cặp electron không bị phân chia của nguyên tử nitơ sẽ trở thành cặp electron chung đối với hai nguyên tử. Sự hình thành ion amoni được biểu diễn bằng sơ đồ :



Lấy ví dụ khác. Nguyên tử bo có lớp electron ngoài là $2s^2\ 2p^1$, bo triflorua có cấu trúc $2s^2\ 2p^4$. Do đó, ở hợp chất này nguyên tử bo có một obitan *p* trống và có khả năng nhận vào ocbitan đó một cặp electron. Thật thế bo triflorua có khả năng kết hợp với phân tử amoniac :



Từ các sơ đồ nêu trên thấy rằng cặp electron tự do (không bị phân chia) trước đây chỉ thuộc nguyên tử nitơ thì nay tham gia hình thành liên kết hóa học. Khi hình thành liên kết hóa học cặp electron đó trở thành cặp electron chung cho hai nguyên tử, đưa số electron ở lớp electron ngoài đến tám. Nguyên tử (hoặc ion) nhường cặp electron tự do của mình khi hình thành

liên kết hóa học được gọi là *chất cho*. Nguyên tử (hoặc ion) nhận vào obitan còn trống cặp electron tự do đó được gọi là *chất nhận*. Liên kết cộng hóa trị xuất hiện giữa hai nguyên tử nhờ cặp electron tự do của một trong hai nguyên tử đó được gọi là *liên kết cho - nhận* hoặc *liên kết phối trí*. Ở các ví dụ trên nguyên tử nitơ cho cặp electron còn ion hiđro và nguyên tử bo nhận cặp electron đó.

Thực nghiệm đã chứng minh rằng trong ion NH_4^+ tất cả bốn liên kết của nitơ với hiđro đều tương đương nhau tuy ba trong số bốn liên kết đó xuất hiện theo cơ chế hình thành liên kết cộng hóa trị, còn một là liên kết cho - nhận. Do đó, liên kết cộng hóa trị và liên kết phối trí giống nhau về bản chất, chỉ khác nhau ở cách thức hình thành.

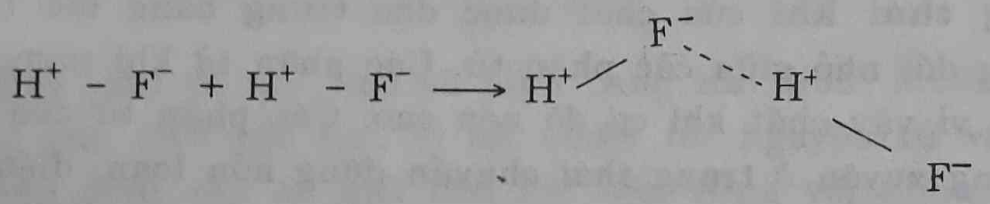
Liên kết phối trí được thực hiện khi hình thành các hợp chất phối trí. Trong các hợp chất đó có thể thể hiện đồng thời một số kiểu liên kết hóa học. Ví dụ, trong hợp chất phối trí $[Cu(NH_3)_4]\ SO_4$ giữa cation phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ và ion sunfat SO_4^{2-} có liên kết ion. Giữa ion đồng Cu^{2+} và bốn phân tử amoniac thể hiện liên kết cho - nhận. Cuối cùng, giữa các nguyên tử nitơ và hiđro trong amoniac, cũng như giữa các nguyên tử lưu huỳnh và oxi trong ion sunfat thể hiện liên kết cộng hóa trị có cực.

Liên kết hiđro. Tên gọi kiểu liên kết hóa học này cho biết rằng có nguyên tử hiđro tham gia vào việc hình thành nó. Kiểu liên kết này phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên và đóng vai trò to lớn trong nhiều quá trình hóa học.

Có thể giải thích sự xuất hiện liên kết hiđro bằng tác dụng của các lực tĩnh điện. Khi hình thành phân tử nước, giữa các nguyên tử hiđro và oxi tạo thành liên kết cộng hóa trị có cực. Đám mây electron ban đầu của nguyên tử hiđro bây giờ dịch chuyển mạnh về nguyên tử oxi, là nguyên tử có độ âm điện cao. Kết quả là nguyên tử oxi có điện tích âm, còn hạt nhân

của nguyên tử hiđro (proton) hầu như bị mất hoàn toàn đám mây electron. Giữa proton và nguyên tử oxi tích điện âm của phân tử nước lân cận xuất hiện lực hút tĩnh điện, dẫn đến hình thành liên kết hiđro. Sự xuất hiện liên kết này là do proton với kích thước rất bé có khả năng xâm nhập vào vỏ electron của các nguyên tử khác. Do xuất hiện liên kết hiđro mà xảy ra sự liên hợp các phân tử nước, liên kết chúng thành đime, trime, tetrame.

Liên kết hiđro được hình thành cả ở hiđro florua HF. HF, ở đó nguyên tử flo cho các electron. Có thể biểu diễn quá trình hình thành liên kết hiđro khi hai phân tử HF tương tác với nhau bằng sơ đồ :



Như vậy, liên kết hiđro xuất hiện khi nguyên tử hiđro trong phân tử hợp chất liên kết trực tiếp với nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện cao. Thường liên kết hiđro xuất hiện ở các hợp chất của flo, oxi và ở các hợp chất của nitơ với mức độ nhỏ hơn.

Để đánh giá độ bền của liên kết giữa các nguyên tử, người ta sử dụng khái niệm *năng lượng liên kết*. Năng lượng liên kết là công cần thiết để bứt đứt liên kết đó trong tất cả các phân tử của một mol chất. Năng lượng liên kết được đo bằng kilojun trên mol (*kJ/mol*).

Năng lượng của liên kết hiđro nhỏ thua rất nhiều năng lượng của liên kết cộng hóa trị. Nó trung bình khoảng 10 - 40 *kJ/mol*, trong khi đó năng lượng của liên kết cộng hóa trị giữa oxi và hiđro bằng 460 *kJ/mol*, còn giữa các nguyên tử trong phân tử nitơ bằng 920 *kJ/mol*.

Tuy năng lượng của liên kết hiđro tương đối nhỏ, nhưng năng lượng đó đủ để gây ra sự liên hợp các phân tử. Do sự liên hợp làm cho các phân tử khó tách khỏi nhau, nên những chất như hiđro florua, nước, amoniac có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn so với điều người ta chờ đợi. Liên kết hiđro gây ra một số đặc điểm quan trọng của nước, cũng như của những chất chẳng hạn protein và các axit nucleic.

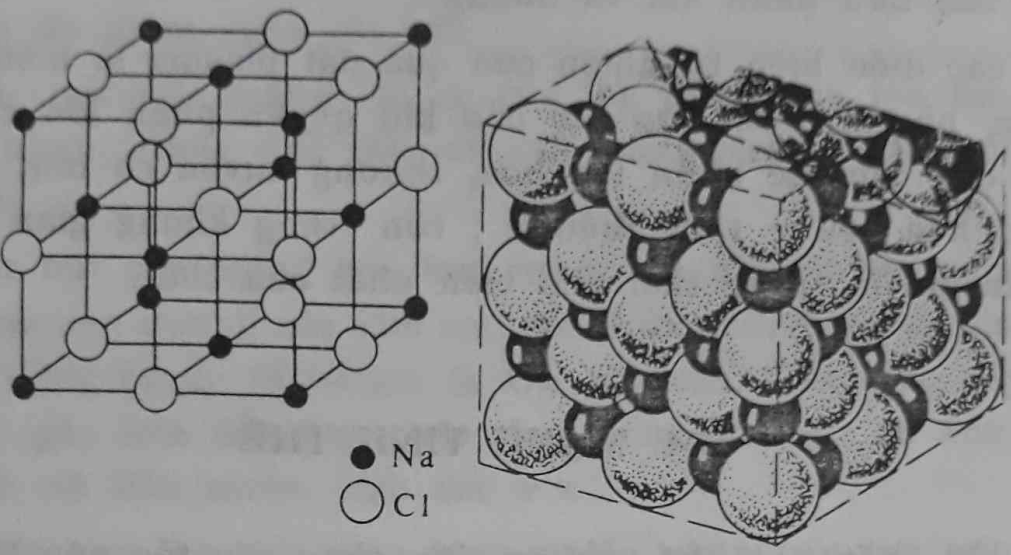
§33. CÁC TRẠNG THÁI CỦA CHẤT

Chất có thể nằm ở các trạng thái : khí, lỏng, rắn và ở trạng thái plasma.

Trạng thái khí của chất được đặc trưng bằng lực tương tác tương đối nhỏ giữa các phân tử. Các phân tử khí nằm cách xa nhau, vì vậy chất khí có độ nén cao. Các phân tử của chất khí thường xuyên ở trạng thái chuyển động hỗn loạn, điều này giải thích khả năng của chất khí muốn choán đều tất cả thể tích đựng nó. Các chất khí có thể tích và hình dạng của bình đựng chung.

Về tính chất, các chất lỏng chiếm vị trí trung gian giữa chất khí và chất rắn. Nhiệt độ càng cao, thì tính chất của chất lỏng càng gần nhiều hơn với tính chất của chất khí, và ngược lại, nhiệt độ càng thấp, thì những tính chất của chất lỏng làm cho nó gần với chất rắn càng thể hiện mạnh hơn. Chất lỏng thường không có hình dạng riêng, mà có dạng của bình đựng nó ; chỉ với lượng rất nhỏ chất lỏng mới có khả năng giữ được hình dạng của giọt. Khác với chất khí, ở nhiệt độ đã cho chất lỏng chiếm một thể tích hoàn toàn xác định. Điều này được giải thích bằng sự có mặt những lực hút tương hỗ rõ rệt giữa các phân tử riêng biệt của chất lỏng. Các phân tử chất lỏng được xếp chặt hơn nhiều so với ở chất khí, vì thế tất cả các chất lỏng đều có độ nén rất nhỏ. Phép nghiên cứu chụp ảnh

bằng tia X các chất lỏng cho thấy rằng chúng có mầm mống của cấu trúc tinh thể.



Hình 26. Sơ đồ và mô hình mạng tinh thể natri clorua.

Chất rắn có thể tích và hình dạng xác định. Muốn thay đổi chúng cần tiêu tốn lực, vì các phân tử, nguyên tử và ion cấu tạo nên chất rắn có mối liên kết bền vững với nhau. Các tiểu phân chất rắn không thể dịch chuyển một cách tự do, chúng giữ nguyên vị trí tương hỗ bằng cách thực hiện những những giao động gần các tâm cân bằng. Người ta phân biệt hai trạng thái của chất rắn : tinh thể và vô định hình. Tinh thể của mỗi chất tinh thể có hình dạng đặc trưng. Chẳng hạn, tinh thể natri clorua có dạng lập phương (h.26), tinh thể kali nitrat có dạng hình lăng trụ v.v...

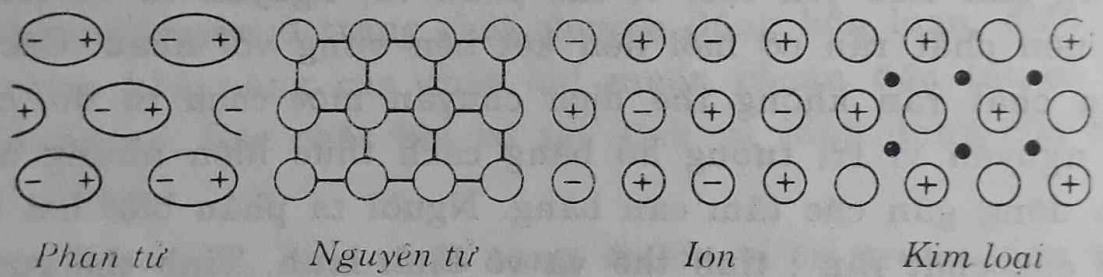
Chất vô định hình là tập hợp các phân tử sắp xếp vô trật tự. Khác với chất tinh thể có nhiệt độ nóng chảy hoàn toàn xác định, chất vô định hình nóng chảy ở một khoảng nhiệt độ rộng. Khi đốt nóng chúng bị mềm dần, chảy ra và cuối cùng trở thành lỏng. Đôi khi người ta coi chất vô định hình là chất lỏng có độ nhớt rất lớn. Tùy thuộc vào điều kiện chuyển từ trạng thái nóng chảy sang trạng thái rắn, mà cùng một chất có thể thu được ở trạng thái tinh thể cũng như ở trạng thái vô định hình.

Plasma là chất khí bị ion hóa, có nồng độ khá cao các tiểu phân tích điện, thực tế chất khí này chứa những lượng như nhau các tiểu phân âm và dương.

Ở các điều kiện tự nhiên của quả đất plasma là hiện tượng ít gặp, nhưng ở các lớp cao của khí quyển phần lớn chịu tác dụng của các tác nhân ion hóa, thường xuyên có mặt plasma bị ion hóa yếu - tầng điện li ; còn trong không gian vũ trụ thì plasma là trạng thái phổ biến nhất của chất.

§34. MẠNG TINH THỂ

Ở các chất tinh thể, những tiểu phân cấu tạo nên tinh thể phân bố trong không gian theo một trật tự xác định và tạo thành *mạng không gian*.



Hình 27. Các cấu trúc chủ yếu của chất rắn

Tùy thuộc vào tính chất của các tiểu phân nằm ở các nút của mạng không gian, người ta phân biệt *mạng phân tử, mạng nguyên tử, mạng ion và mạng kim loại*. H.27 là sơ đồ biểu diễn các kiểu chủ yếu cùa mạng tinh thể.

Ở các nút của mạng phân tử có các phân tử có cực hoặc không có cực, chúng liên kết với nhau bằng các lực hút yếu. Đa số các chất hữu cơ, nhiều chất vô cơ ví dụ nước và amoniac có mạng phân tử. Các chất với mạng phân tử có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp.

Mạng nguyên tử được đặc trưng ở chỗ tại các nút của nó có các nguyên tử liên kết với nhau bằng các cặp electron chung. Các chất với mạng nguyên tử (ví dụ kim cương) rất cứng và có nhiệt độ nóng chảy rất cao.

Ở các nút của mạng ion có các ion dương và ion âm nằm xen kẽ nhau. Mạng tinh thể ion đặc trưng cho đa số muối, oxit và bazơ.

Ở các nút của mạng kim loại ngoài các nguyên tử trung hòa còn có các ion dương của kim loại đó. Giữa chúng có các electron chuyển động tự do (được gọi là *khí electron*. Cấu trúc này của kim loại gây nên các tính chất chung của chúng : có ánh kim, dẫn điện và dẫn nhiệt, tính dẻo v.v...

Độ bền của liên kết giữa những tiểu phân cấu tạo nên tinh thể được đặc trưng bằng *năng lượng mạng tinh thể*, đó là công cần thiết để phá hủy nó. Mạng tinh thể bị phá hủy khi nóng chảy, bay hơi (thăng hoa), hoặc hòa tan chất. Vì vậy nhiệt nóng chảy, nhiệt thăng hoa và nhiệt hòa tan phụ thuộc vào năng lượng mạng tinh thể. Ở các điều kiện như nhau khác, độ tan của các muối càng lớn, khi năng lượng mạng tinh thể của chúng càng nhỏ. Độ tan còn phụ thuộc vào lực tương tác giữa những tiểu phân của mạng tinh thể và các phân tử dung môi.

CHƯƠNG IV
PHẢN ỨNG HÓA HỌC

§35. CÁC KIỂU PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Sự thay đổi số các chất đầu và các chất được tạo thành sau phản ứng thường là cơ sở để phân loại các phản ứng hóa học.

1. Phản ứng phân hủy là phản ứng từ một chất tạo thành một số chất mới. Ví dụ, sự phân hủy kali clorat khi đốt nóng.

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

hoặc sự phân hủy amoni đicromat

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O.$$

2. Phản ứng kết hợp là phản ứng hóa học từ hai hoặc một số chất tạo thành một chất mới. Ví dụ :

$$C + O_2 = CO_2$$

hoặc

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

3. Phản ứng thế là phản ứng, trong quá trình tiến hành số chất đầu không bị thay đổi, chỉ xảy ra sự thế một bộ phận của hợp chất bằng một chất khác. Ví dụ sự thế đồng trong đồng sunfat bằng sắt :

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

4. Phản ứng trao đổi kép là phản ứng hóa học, trong quá trình tiến hành các phân tử của hai chất trao đổi thành phần của mình, tạo thành những phân tử của hai hợp chất mới. Trong trường hợp này số chất tham gia phản ứng bằng số hợp chất được tạo thành. Ví dụ :

$$KI + AgNO_3 = AgI + KNO_3,$$
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

5. Phản ứng chuyển hóa đa hình là phản ứng hóa học, ở đó chất chuyển từ dạng tinh thể này sang dạng tinh thể khác. Ví dụ thủy ngân iođua màu đỏ khi đốt nóng chuyển sang thủy phân iođua mầu vàng. Sự chuyển hóa đa hình được gây ra bởi sự thay đổi dạng tinh thể của hợp chất, còn thành phần hóa học của nó không bị thay đổi :

$$HgI_2\ (đỏ) \underset{\text{làm lạnh}}{\overset{\text{đốt nóng}}{\rightleftharpoons}} HgI_2\ (vàng)$$

Các phản ứng hóa học được phân loại dựa theo sự thay đổi số oxi hóa của các nguyên tố phản ứng. Khi đó người ta tách các *phản ứng oxi hóa - khử* thành một nhóm riêng và được xét kĩ ở chương VI.

§36. HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Đặc điểm của phản ứng hóa học là có sự thoát ra hay hấp thụ năng lượng. Sự tiến hành phản ứng có liên quan với sự phá vỡ các liên kết hóa học này và xuất hiện các liên kết hóa học khác. Như vậy, hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học được xác định bởi *hiệu năng lượng* của các liên kết được tạo thành và của các liên kết bị phá vỡ.

Năng lượng được giải phóng ở phản ứng hóa học gọi là *hóa năng*. Thường thường phản ứng hóa học xảy ra có kèm theo sự chuyển hóa năng thành nhiệt năng, và ngược lại trong nhiều trường hợp nhiệt năng chuyển thành hóa năng.

Phản ứng hóa học kèm theo sự thoát nhiệt được gọi là *phản ứng phát nhiệt*, còn phản ứng xảy ra với sự hấp thụ nhiệt được gọi là *phản ứng thu nhiệt*.

Ví dụ về các quá trình phát nhiệt : đốt cháy chất trong không khí, kết hợp kim loại với clo, trung hòa kiềm bằng axit, tương tác của natri với nước v. v... Hợp chất hóa học thu được ở phản ứng phát nhiệt (ví dụ magie oxit được tạo thành khi đốt cháy magie trong không khí) được gọi là *hợp chất phát nhiệt*. Ở các hợp chất này dự trữ hóa năng nhỏ hơn dự trữ năng lượng chung trong các chất đầu. Ở phản ứng thu nhiệt, dự trữ năng lượng của hợp chất tạo thành lớn hơn dự trữ năng lượng trong các chất đầu. Hợp chất hóa học thu được ở các

phản ứng đó được gọi là *hợp chất thu nhiệt*. Ví dụ nitơ monooxit NO tạo thành ở nhiệt độ cao từ nitơ và oxi với sự hấp thụ nhiệt, là hợp chất thu nhiệt.

Sự phân hủy hợp chất phát nhiệt đi đôi với sự hấp thụ nhiệt, còn sự phân hủy hợp chất thu nhiệt đi đôi với sự thoát nhiệt.

Nhiệt thoát ra khi tạo thành hợp chất phát nhiệt càng lớn, thì nó càng bền. Trong đa số trường hợp hợp chất thu nhiệt kém bền và dễ dàng bị phân hủy.

Thường thường ở phản ứng hóa học người ta chỉ rõ lượng nhiệt thoát ra hoặc hấp thụ, lượng nhiệt này được gọi là nhiệt của phản ứng hóa học. Loại phương trình này được gọi *phương trình nhiệt hóa học*.

Nhiệt của phản ứng hóa học hay hiệu ứng nhiệt của phản ứng được xác định bằng nhiệt thoát ra hay hấp thụ.

Nhiệt của phản ứng hóa học thường được đo bằng *kJ/mol*. Nếu phản ứng phát nhiệt, thì lượng nhiệt của nó được ghi vào phương trình phản ứng hóa học với dấu cộng (+), nếu xảy ra sự hấp thụ nhiệt thì ghi với dấu trừ (−).

Lượng nhiệt thoát ra hoặc hấp thụ khi tạo thành một mol hợp chất hóa học từ các đơn chất được gọi là *nhiệt tạo thành* của hợp chất.

Ví dụ, phương trình phản ứng nhiệt hóa học tạo thành nước từ hiđro và oxi được viết như sau :

$$H_{2(khí)} + \frac{1}{2} O_{2(khí)} = H_2O_{(lỏng)} + 285{,}9\ kJ$$

Đại lượng 285,9*kJ* là nhiệt tạo thành của nước, có nghĩa là khi tạo thành một mol nước từ 2 *g* hiđro và 16 *g* oxi thoát ra 285,9 *kJ* nhiệt.

Phương trình nhiệt hóa học tạo thành nitơ oxit có dạng :

$$\frac{1}{2} N_{2(khí)} + \frac{1}{2} O_{2(khí)} = NO_{(khí)} - 90{,}4\ kJ$$

Từ phương trình này thấy rằng tổng hợp được một mol nitơ oxit đi đôi với sự hấp thụ 90,4 kJ nhiệt. Nhiệt tạo thành luôn luôn tính đối với một mol chất, vì vậy ở các phương trình nhiệt hóa học cho phép có những hệ số phân số.

Cơ sở của các phép tính nhiệt hóa học là những định luật nhiệt hóa học, chúng được rút ra từ định luật bảo toàn năng lượng. Một định luật quan trọng nhất mà dựa vào đó để tiến hành nhiều phép tính nhiệt hóa học là **định luật tổng các hiệu ứng nhiệt** (được tìm ra năm 1840 bởi nhà hóa học Nga G.I. Gecxơ) : *hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học phụ thuộc vào trạng thái của các chất đầu và của các sản phẩm cuối, chứ không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian của phản ứng.*

Chẳng hạn, hiệu ứng nhiệt của phản ứng oxi hóa cacbon thành cacbon đioxit không phụ thuộc vào sự oxi hóa đó có xảy ra trực tiếp hay không :

$$C_{(rắn)} + O_{2(khí)} = CO_{2(khí)} + Q\ kJ$$

hay qua giai đoạn trung gian tạo thành cacbon monooxit :

$$C_{(rắn)} + \frac{1}{2} O_{2(khí)} = CO_{(khí)} + q_1\ kJ$$

$$CO_{(khí)} + \frac{1}{2} O_{2(khí)} = CO_{2(khí)} + q_2\ kJ$$

Từ đó

$$Q = q_1 + q_2$$

Từ định luật Gecxơ rút ra rằng nếu biết được hiệu ứng nhiệt tổng cộng của phản ứng và hiệu ứng nhiệt của một trong hai giai đoạn trung gian của nó, thì có thể tính được hiệu ứng nhiệt của giai đoạn trung gian kia.

Đối với phản ứng hóa học bất kì, theo định luật bảo toàn năng lượng có thể viết :

$$Q = (U_2 - U_1) + A$$

Ở đây : Q là nhiệt lượng ; U_2 và U_1 là nội năng tương ứng với trạng thái cuối và đầu của hệ ; A là công.

Từ phương trình thấy rằng, nhiệt cung cấp cho hệ bị tiêu tốn do sự biến đổi nội năng ($U_2 - U_1$) và chuyển thành công. Nội năng là năng lượng toàn phần của các hạt trong hệ, bằng tổng động năng và thế năng của các hạt đó. Động năng là năng lượng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay và giao động của các hạt. Thế năng gây ra bởi lực hút và lực đẩy giữa các hạt. Công là công chống lại tất cả những lực tác dụng lên hệ như áp suất bên ngoài, sức căng bề mặt...

Phản ứng hóa học xảy ra ở áp suất không đổi gọi là *đẳng áp*. Nếu xảy ra ở thể tích không đổi gọi là *đẳng tích*.

Đối với phản ứng đẳng áp có cân bằng :

$$A = P\ (V_2 - V_1)$$

Do đó, trong quá trình đẳng áp, nhiệt cung cấp cho hệ được mô tả như sau :

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P\ (V_2 - V_1)$$
$$= (U_2 + P.\ V_2) - (U_1 + P.\ V_1)$$

Nếu kí hiệu U + P. V = H thì biểu thức trên có dạng :

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Đại lượng H gọi là *entanpi* (độ chứa nhiệt), nó là đặc tính quan trọng của chất. Sự biến đổi entanpi của sản phẩm phản ứng so với sự biến đổi entanpi của các chất đầu trong quá trình đẳng áp bằng nhiệt lượng hấp thụ hay thoát ra.

Từ định luật Gecxơ rút ra các kết luận sau :

a) Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng hiệu của tổng nhiệt lượng tạo thành các sản phẩm phản ứng và tổng nhiệt lượng tạo thành các chất đầu.

$$\Delta H_{p.u} = \Delta H_{s.p.} - \Delta H_{c.đ.}$$

b) Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng hiệu của tổng nhiệt lượng cháy các chất đầu và tổng nhiệt cháy các sản phẩm phản ứng.

$$\Delta H_{p.u} = \Delta H_{\text{cháy c.đ}} - \Delta H_{\text{cháy s.p.}}$$

Hai phương trình này được sử dụng rộng rãi để tính nhiệt hóa học.

§37. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Tốc độ phản ứng hóa học có thể thay đổi trong giới hạn rộng. Nhiều phản ứng trong dung dịch (giữa bazơ và axit, giữa các muối) xảy ra nhanh đến nỗi thực tế có thể xem chúng là tức thời. Các phản ứng nổ xẩy ra cực kì nhanh. Có thể có những phản ứng hóa học tiến hành hàng phút, hàng giờ hoặc nhiều năm. Những chuyển hóa hóa học trong thủy tinh, xỉ, quặng xẩy ra rất chậm.

Tốc độ của các phản ứng hóa học quyết định sự tiến hành các quá trình sinh học, cũng như năng suất của nhiều quá trình sản xuất ; tốc độ đốt cháy nhiên liệu trong tên lửa gây ra tốc độ chuyển động của nó.

Tốc độ phản ứng hóa học được đo bằng biến thiên nồng độ của chất phản ứng trong đơn vị thời gian. Người ta hiểu nồng độ là lượng chất trong đơn vị thể tích. Thường nồng độ được đo bằng số mol trong một lít.

Nếu ví dụ nồng độ của chất ở thời điểm xác định bằng 1*mol/l*, và sau một phút bằng 0,6 *mol/l*, độ giảm nồng độ 0,4*mol/l* trong một phút biểu diễn tốc độ của phản ứng hóa học.

Trong quá trình phản ứng hóa học tốc độ của nó bị thay đổi. Ở đầu quá trình tốc độ phản ứng lớn nhất, sau đó nó giảm mạnh. Sở dĩ thế, vì lúc đầu nồng độ các chất phản ứng lớn nhất, do đó xác suất va chạm các phân tử chất phản ứng cũng

lớn nhất. Tùy theo mức độ chuyển các chất đầu thành các sản phẩm phản ứng, mà nồng độ của các chất đó giảm và đồng thời giảm cả xác suất va chạm các phân tử phản ứng.

Tốc độ phản ứng hóa học phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó quan trọng nhất là bản chất hóa học của các chất phản ứng, nồng độ của chúng, nhiệt độ và sự có mặt chất xúc tác.

Tính chất hóa học của các chất phản ứng có ảnh hưởng quyết định đến tốc độ phản ứng. Ví dụ hiđro với flo phản ứng rất mãnh liệt (kèm theo nổ) ngay ở nhiệt độ phòng ; phản ứng hiđro với brom xảy ra chậm hơn rất nhiều, thậm chí cả khi đốt nóng. Điều đó là do ái lực hóa học của hiđro với flo lớn hơn rất nhiều so với ái lực hóa học của hiđro với brom. Vì vậy hầu như mỗi va chạm của các phân tử hiđro và flo đều dẫn đến tương tác của các chất đó. Ngược lại, va chạm của các phân tử hiđro và brom chỉ trong số ít trường hợp mới gây ra được phản ứng giữa chúng. Ái lực hóa học của các chất phản ứng đối với nhau càng lớn, thì phần trăm va chạm các phân tử của chúng được kết thúc bằng phản ứng hóa học càng lớn.

Tốc độ phản ứng hóa học phụ thuộc nhiều vào nồng độ của các chất tham gia phản ứng. Nồng độ của chúng càng lớn, thì các phân tử chất phản ứng trong thời gian chuyển động hỗn loạn càng thường xuyên va chạm với nhau.

Việc nghiên cứu sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ các chất phản ứng đã dẫn đến **định luật tác dụng khối lượng** (năm 1867) : *ở nhiệt độ không đổi tốc độ phản ứng hóa học tỉ lệ thuận với tích nồng độ của các chất phản ứng.*

Nếu kí hiệu nồng độ của các chất A và B trong phản ứng kiểu A + B = C là [A] và [B], thì biểu thức đối với tốc độ của phản ứng đó có dạng sau :

$$v = k.\,[A]\,.\,[B]$$

k là hằng số tốc độ phản ứng, giá trị của nó phụ thuộc vào bản chất hóa học của các chất phản ứng và vào nhiệt độ.

Đối với phương trình kiểu $mA + nB = C$ biểu thức tốc độ phản ứng có dạng :

$$\upsilon = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

Ở biểu thức tốc độ phản ứng hóa học các hệ số trong phương trình hóa học trở thành số mũ của lũy thừa ở nồng độ của các chất tương ứng.

Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng hóa học vào nồng độ các chất phản ứng đúng đối với phản ứng giữa các chất khí và phản ứng tiến hành trong dung dịch. Nó không áp dụng được đối với phản ứng có sự tham gia của chất rắn, vì trong trường hợp này phản ứng xảy ra không phải trong toàn bộ thể tích của các chất phản ứng, mà chỉ trên bề mặt, ở đó tốc độ phản ứng phụ thuộc vào kích thước của bề mặt ấy.

Nhiệt độ có ảnh hướng to lớn đến tốc độ phản ứng hóa học. Khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng hóa học thường tăng lên. Khi tăng nhiệt độ lên 10°C thì tốc độ phản ứng hóa học thường tăng lên 2 – 3 lần. Vì vậy, nếu thừa nhận rằng tốc độ của một phản ứng nào đó ở 0°C bằng đơn vị, còn tốc độ của nó tăng lên hai lần khi tăng nhiệt độ lên 10°C, thì khi đốt nóng lên đến 100°C tốc độ phản ứng tăng 2^{10} (1024) lần.

Khi tăng nhiệt độ, tốc độ chuyển động của các phân tử tăng lên và số va chạm giữa chúng cũng tăng lên tương ứng. Vì vậy, nhiệt độ càng cao, tốc độ phản ứng càng lớn. Nhưng sự tính toán cho thấy rằng khi tăng nhiệt độ lên 100°C, số va chạm chỉ tăng lên 1,2 lần, trong khi đó tốc độ của phản ứng, như chúng ta đã thấy, tăng lên hàng nghìn lần. Có nghĩa sự tăng số va chạm của các phân tử không phải là nguyên nhân chính của sự tăng rất mạnh tốc độ phản ứng khi đốt nóng.

Mỗi va chạm của các phân tử chất phản ứng không phải bao giờ cũng dẫn đến phản ứng hóa học giữa chúng. Để tạo thành những phân tử mới, trước hết cần phải làm yếu hoặc làm đứt liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử các chất đầu. Muốn

vậy cần tiêu tốn một năng lượng xác định. Nếu các phân tử va chạm không có được năng lượng đó, thì va chạm giữa chúng không tạo thành được phân tử mới. Còn nếu động năng của các phân tử va chạm đủ để làm yếu hoặc làm đứt các liên kết, thì va chạm có thể dẫn đến sự sắp xếp lại các nguyên tử, nghĩa là dẫn đến sự phá hủy các liên kết cũ và xuất hiện các liên kết mới với sự tạo thành các chất mới.

Năng lượng dư mà các phân tử có được để va chạm của chúng có thể dẫn đến tạo thành chất mới được goi là *năng lượng hoạt hóa* của phản ứng đó. Phân tử có năng lượng này được gọi là *phân tử hoạt động*.

Khi va chạm các phân tử tiếp xúc với nhau khoảng 10^{-12} giây. Trong thời gian ngắn ngủi đó chỉ có những phân tử hoạt động có dự trữ năng lượng đủ lớn mới kịp phản ứng. Khi tăng nhiệt độ, số lượng các phân tử hoạt động tăng lên mạnh. Chẳng hạn, khi tăng nhiệt độ lên 100°, thì số phân tử hoạt động tăng lên khoảng một nghìn lần, nghĩa là cùng số lần tăng tốc độ phản ứng. Từ đó có thể kết luận rằng sự tăng tốc độ phản ứng hóa học khi tăng nhiệt độ được gây ra chủ yếu bởi sự tăng số phân tử hoạt động.

Năng lượng hoạt hóa của các phản ứng khác nhau không giống nhau. Bản chất hóa học của các chất phản ứng ảnh hưởng chủ yếu đến tốc độ phản ứng qua đại lượng năng lượng hoạt hóa của phản ứng hóa học.

Nếu năng lượng hoạt hóa nhỏ thua 40 *kJ /mol,* thì phần lớn va chạm của các phân tử chất phản ứng được kết thúc bằng phản ứng giữa chúng. Ví dụ về các phản ứng với năng lượng hoạt hóa cực kì nhỏ là phản ứng giữa các chất điện li trong dung dịch, trên thực tế các phản ứng này xảy ra tức thời.

Các phản ứng có năng lượng hoạt hóa vượt quá 120 *kJ/mol* ở nhiệt độ thường tiến hành chậm đến mức hình như phản ứng không xảy ra. Ở các phản ứng đó chỉ có một phần va chạm không đáng kể các phân tử chất phản ứng dẫn đến được phản

ứng. Ví dụ về quá trình này là sự tổng hợp amoniac từ nitơ và hiđro.

Những phản ứng hóa học có năng lượng hoạt hóa trong khoảng 40 - 120 *kJ/mol* thường tiến hành với tốc độ đo được.

§38. XÚC TÁC

Thêm một chất nào đó vào hỗn hợp phản ứng có thể có ảnh hưởng to lớn đến tốc độ phản ứng hóa học. Ví dụ, rađi kim loại làm tăng sự phân hủy axit fomic thành hiđro và cacbon đioxit khoảng 10000 lần. Nếu thêm những lượng nhỏ mangan đioxit vào dung dịch hiđro peoxit, thì tốc độ phân hủy nó thành oxi và nước tăng lên rất mạnh. Chất làm thay đổi tốc độ phản ứng hóa học, nhưng không đi vào thành phần của các sản phẩm phản ứng được gọi là *chất xúc tác*. Hiện tượng thay đổi tốc độ phản ứng khi có mặt chất xúc tác được gọi là *sự xúc tác*.

Một số chất xúc tác làm tăng nhanh phản ứng hóa học lên hàng triệu lần, do đó có thể thực hiện được những phản ứng mà khi không có chất xúc tác thì chúng tiến hành chậm đến nỗi thực tế không thể nhận ra được. Người ta còn biết được chất xúc tác làm chậm phản ứng hóa học. Nó được gọi là *chất ức chế*.

Nếu khi có mặt chất xúc tác mà phản ứng xảy ra nhanh hơn khi không có chất xúc tác, thì đó là *sự xúc tác dương* (hoặc gọi đơn giản là sự xúc tác). Còn nếu phản ứng hóa học bị chậm lại bởi những chất nhất định thì đó là *sự xúc tác âm*.

Đặc điểm của các chất xúc tác là chúng làm nhanh hoặc làm chậm phản ứng ngay cả khi chúng có trong hỗn hợp phản ứng với lượng không đáng kể. Ví dụ, một *mol* chất xúc tác sinh học (men catalaza) cũng đủ để ở 0^oC trong 1 giây phân hủy được 100000 *mol* hiđro peoxit.

Người ta phân biệt sự xúc tác *đồng thể* và sự xúc tác *dị thể*. Đặc điểm của sự xúc tác đồng thể là chất xúc tác và các

chất phản ứng đều nằm ở cùng trạng thái (khí hoặc lỏng). Ở sự xúc tác dị thể chất phản ứng và chất xúc tác nằm ở trạng thái tập hợp khác nhau : thường chất xúc tác ở trạng thái rắn, còn chất phản ứng ở trạng thái lỏng hoặc khí.

Ở sự xúc tác dị thể, tính chất và kích thước của bề mặt chất xúc tác có ý nghĩa to lớn. Ví dụ, tấm platin nhẵn nhúng trong dung dịch hiđro peoxit không gây ra sự phân hủy rõ rệt nó. Tấm platin có bề mặt xù xì làm thoát ra không đáng kể những bọt oxi. Nếu cho bột platin vào hiđro peoxit, thì oxi thoát ra khá mạnh. Những hạt mịn platin tách bằng phương pháp điện phân làm cho hiđro peoxit phân hủy mãnh liệt, còn nếu đưa dung dịch keo platin vào hiđro peoxit thì sẽ xảy ra nổ.

Sự xúc tác đồng thể được giải thích tốt nhất bằng *thuyết các hợp chất trung gian*. Nếu phản ứng hóa học A + B = AB xảy ra chậm, thì tác dụng của chất xúc tác là nó tham gia tương tác với một trong các chất đầu, tạo thành hợp chất trung gian không bền :

$$A + K = AK$$

Các phân tử AK hoạt động hơn các phân tử của chất A, vì vậy chúng tham gia phản ứng với các phân tử của chất B, tạo thành sản phẩm cuối của phản ứng, khi đó chất xúc tác được giải phóng :

$$AK + B = AB + K$$

Do đó, chất xúc tác không đi vào thành phần của các sản phẩm phản ứng và còn lại không bị biến đổi cả về số lượng.

Ví dụ về sự xúc tác đồng thể là phản ứng tạo thành amoni clorua từ các khí – amoniac và hiđro clorua :

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
$$A \qquad B \qquad AB$$

Khi không có nước thì phản ứng này xẩy ra rất chậm. Nước luôn luôn có mặt trong không khí ở dạng hơi sẽ là chất xúc tác cho phản ứng tạo thành amoni clorua (ngay cả những lượng

nước nhỏ nhất cũng làm tăng nhanh gấp bội phản ứng này). Vai trò của chất xúc tác trong phản ứng này được thấy rõ từ các phương trình sau đây :

$$\underset{}{NH_3} + \underset{}{H_2O} = \underset{}{NH_4OH}$$

$$\underset{A}{} \quad \underset{K}{} \quad \underset{AK}{}$$

$$\underset{}{NH_4OH} + \underset{}{HCl} = \underset{}{NH_4Cl} + \underset{}{H_2O}$$

$$\underset{AK}{} \quad \underset{B}{} \quad \underset{AB}{} \quad \underset{K}{}$$

Để giải thích sự xúc tác dị thể người ta sử dụng *thuyết xúc tác hấp phụ*. Theo thuyết này, phản ứng hóa học xảy ra khi phân tử các chất phản ứng được hấp phụ bởi bề mặt chất xúc tác. Do sự hấp phụ nên nồng độ các chất phản ứng trên bề mặt chất xúc tác tăng lên mạnh, dẫn đến tăng số va chạm giữa các phân tử, và do đó làm tăng tốc độ phản ứng. Nhưng bản thân sự tăng nồng độ các cấu tử trên bề mặt rất lớn của chất xúc tác chưa thể giải thích được hiệu lực lớn của nó. Vì vậy người ta cho rằng sự hấp phụ các phân tử chất phản ứng trên bề mặt chất xúc tác làm tăng hoạt tính của chúng. Chất xúc tác làm yếu liên kết giữa các nguyên tử của phân tử tham gia phản ứng, khoảng cách giữa các nguyên tử tăng lên, phân tử phản ứng bị biến dạng, thậm chí đôi khi còn phân li thành các nguyên tử riêng rẽ.

Sự sử dụng chất xúc tác cho phép thúc đẩy mạnh mẽ nhiều quá trình kĩ thuật và cho phép thực hiện chúng ở các nhiệt độ thấp hơn. Vì vậy sự xúc tác có ý nghĩa rất lớn đối với công nghiệp hóa học.

§39. CÂN BẰNG HÓA HỌC

Phản ứng hóa học thường được tiến hành sao cho các chất phản ứng ban đầu chuyển hoàn toàn thành các sản phẩm phản ứng. Ví dụ, phản ứng giữa đồng và axit nitric đặc.

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

sẽ tiếp tục cho đến khi đồng tan hoàn toàn, nếu lấy đủ axit nitric. Ngoài ra, nếu muốn phản ứng đó xảy ra theo hướng ngược lại, nghĩa là cho nitơ đioxit sục qua dung dịch đồng nitrat, thì chúng ta không thu được đồng kim loại. Phản ứng này không thể tiến hành theo hướng ngược lại, nó không thuận nghịch. Các phản ứng hóa học được gọi là *không thuận nghịch*, nếu các chất đầu thực tế chuyển hoàn toàn thành các sản phẩm cuối. Điều kiện quan trọng nhất đối với tính không thuận nghịch của phản ứng hóa học là một trong các sản phẩm phản ứng phải tách ra dưới dạng kết tủa, tạo thành sản phẩm phản ứng ở dạng khí hoặc tạo thành sản phẩm phản ứng ít phân li (ví dụ nước).

Phần lớn các phản ứng hóa học đều thuận nghịch. Phản ứng *thuận nghịch* là phản ứng tiến hành ở cùng nhiệt độ đồng thời theo hai hướng ngược nhau - hướng thuận và hướng nghịch. Ví dụ về phản ứng thuận nghịch là tương tác giữa hiđro và hơi iot :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI.$$

Tính thuận nghịch của phản ứng được kí hiệu bằng hai mũi tên hướng ngược nhau. Phản ứng tiến hành từ trái qua phải được gọi là phản ứng *thuận*, còn từ phải qua trái được gọi là phản ứng *nghịch*.

Ở quá trình thuận nghịch, tốc độ phản ứng thuận lúc đầu có giá trị cực đại, sau đó giảm xuống do nồng độ các chất đầu giảm, vì chúng tạo thành các sản phẩm phản ứng. Ngược lại, ở thời điểm ban đầu, phản ứng nghịch có tốc độ cực tiểu, tốc độ này tăng lên khi tăng nồng độ các sản phẩm phản ứng. Như vậy, tốc độ phản ứng thuận giảm, còn tốc độ phản ứng nghịch tăng. Cuối cùng, đến một lúc tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch bằng nhau. Trạng thái này của quá trình thuận nghịch được gọi là *cân bằng hóa học*.

Cân bằng hóa học là cân bằng động, vì khi đạt được cân bằng thì phản ứng hóa học không dừng lại, chỉ có nồng độ các

cấu tử phản ứng là không bị thay đổi. Ở trạng thái cân bằng, trong đơn vị thời gian có bao nhiêu phân tử sản phẩm phản ứng được tạo thành, thì có bấy nhiêu phân tử biến thành các chất đầu. Ở nhiệt độ và áp suất không đổi cân bằng của phản ứng thuận nghịch có thể giữ lâu bao nhiêu tùy ý. Trạng thái cân bằng của quá trình thuận nghịch được đặc trưng bằng *hằng số cân bằng*.

Ví dụ, đối với phản ứng hóa học thuận nghịch viết dưới dạng chung

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$$

theo định luật tác dụng khối lượng, tốc độ phản ứng thuận (v_1) và tốc độ phản ứng nghịch (v_2) tương ứng bằng

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n,$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q$$

Khi cân bằng được thiết lập, nghĩa là khi tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch bằng nhau, chúng ta có thể viết.

$$k_1[A]^m \cdot [B]^n = k_2[C]^p \cdot [D]^q$$

từ đó

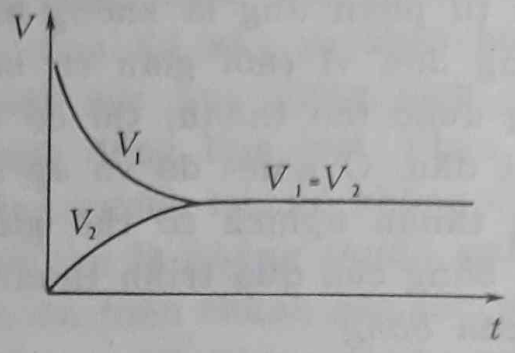
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

K là hằng số cân bằng, thay cho tỉ số hai đại lượng không đổi là k_1 và k_2.

Sự thay đổi tốc độ của các phản ứng thuận và nghịch theo thời gian được minh họa ở h. 28.

Ở các điều kiện xác định đối với mỗi phản ứng thuận nghịch hằng số cân bằng K là đại lượng không đổi. Nó không phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng và chỉ thay đổi khi thay đổi nhiệt độ.

Khi biết được nồng độ các chất đầu và giá trị hằng số cân bằng, có thể tính được các *nồng độ cân bằng*, nghĩa là nồng độ của tất cả các chất phản ứng khi đạt được cân bằng hóa học. Ngược lại, dựa theo các nồng độ cân bằng dễ dàng tính được hằng số cân bằng và nồng độ ban đầu của các chất.



Hình 28. Sự thay đổi tốc độ của các phản ứng thuận và nghịch theo thời gian.

§40. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG. NGUYÊN LÍ LƠ-SATƠLIE

Ở những điều kiện không đổi, cân bằng hóa học có thể giữ lâu bao nhiêu tùy ý. Khi thay đổi nồng độ của một trong các chất phản ứng, thì nồng độ của tất cả các cấu tử khác của phản ứng cũng bị thay đổi, nhưng phải thay đổi như thế nào để hằng số cân bằng vẫn không đổi.

Sự tăng nồng độ các chất đầu làm chuyển dịch cân bằng về phía tạo thành những lượng sản phẩm phản ứng mới. Khi đuổi các sản phẩm phản ứng đi, thì cân bằng hóa học cũng chuyển dịch theo hướng đó. Sự chuyển dịch cân bằng hóa học cũng chuyển dịch theo hướng đó. Sự chuyển dịch cân bằng hóa học, nghĩa là sự chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác ứng với các điều kiện bị thay đổi, tuân theo một quy tắc gọi là **nguyên lí Lơ - Satơlie** (năm 1884) :*nếu thay đổi một trong những điều kiện ở đó hệ đang nằm cân bằng (nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ), thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phản ứng nào có tác dụng ngược lại sự thay đổi đó.*

Chúng ta xét riêng ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ, áp suất và nồng độ đến trạng thái cân bằng hóa học.

Ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ

Chúng ta xét phản ứng thuận nghịch tổng hợp amoniac từ hiđro và nitơ.

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 92\ kJ$$

Từ phương trình phản ứng thấy rằng quá trình tạo thành amoniac từ hiđro và nitơ là quá trình phát nhiệt, còn quá trình ngược lại phân hủy amoniac - là quá trình thu nhiệt. Khi tăng nhiệt độ, cân bằng của phản ứng này dịch chuyển sang trái, về phía phản ứng phân hủy amoniac, là phản ứng tiến hành với sự hấp thụ nhiệt, do đó làm yếu tác dụng bên ngoài - tác dụng làm tăng nhiệt độ. Ngược lại, khi làm lạnh thì cân bằng chuyển dịch sang phải, về phía tổng hợp amoniac. Phản ứng này tiến hành với sự thoát nhiệt và có tác dụng ngược lại với sự làm lạnh.

Như vậy, sự tăng nhiệt độ làm chuyển dịch cân bằng hóa học về phía phản ứng thu nhiệt, còn sự hạ nhiệt độ làm chuyển dịch cân bằng hóa học về phía quá trình phát nhiệt.

Ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất

Quá trình tổng hợp amoniac từ hiđro và nitơ đi đôi với sự giảm thể tích,vì từ bốn phân tử chất đầu khi phản ứng chỉ tạo thành hai phân tử amoniac. Hiển nhiên là trong bình kín ở nhiệt độ không đổi các sản phẩm của phản ứng này tạo nên áp suất nhỏ hơn so với áp suất tạo bởi các chất đầu. Có nghĩa là phản ứng thuận - tổng hợp amoniac - đi đôi với sự giảm áp suất. Ngược lại, sự phân hủy amoniac thành hiđro và nitơ sẽ làm tăng số phân tử, và vì vậy làm tăng áp suất. Khi nén hỗn hợp phản ứng thì cân bằng chuyển dịch sang phải, về phía tạo thành amoniac, vì quá trình này làm giảm áp suất, do đó có tác dụng ngược lại với tác dụng bên ngoài. Ngược lại, khi

giảm áp suất, thì cân bằng chuyển dịch sang trái - về phía phân hủy amoniac.

Ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ

Khi phản ứng, nếu tăng nồng độ của một trong các chất phản ứng, thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo hướng của phản ứng nào làm giảm lượng chất đó. Ví dụ, khi đưa thêm lượng nitơ vào, thì cân bằng phản ứng tổng hợp amoniac dịch chuyển sang phải - theo hướng giảm nồng độ nitơ và tạo thành lượng amoniac nhiều hơn. Do đó, theo nguyên lí Lơ - Satơliê, sự giảm nồng độ của một trong các cấu tử sẽ làm dịch chuyển cân bằng về phía tạo thành cấu tử đó.

Xuất phát từ những điều nói trên, có thể rút ra một số kết luận thực tế. Với mục đích điều chế thật nhiều amoniac, chúng ta cần tiến hành tổng hợp nó ở nhiệt độ càng thấp càng tốt, nhưng phải ở nhiệt độ như thế nào để tốc độ phản ứng đủ lớn. Tăng áp suất sẽ tạo điều kiện cho quá trình tổng hợp. Khi lấy dư một trong các chất đầu, thì có thể chuyển hóa hoàn toàn hơn các chất đầu thành sản phẩm phản ứng.

Cần lưu ý rằng dưới ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất cân bằng chỉ chuyển dịch khi có các chất khí tham gia phản ứng, và phản ứng kèm theo sự thay đổi tổng số phân tử. Nếu trong quá trình phản ứng tổng số phân tử không bị thay đổi, thì sự tăng hoặc giảm áp suất sẽ không ảnh hưởng đến cân bằng của phản ứng đó. Ví dụ trong phản ứng tổng hợp hiđro iođua.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

số phân tử các chất đầu bằng số phân tử sản phẩm phản ứng. Vì vậy, dù có thay đổi áp suất thế nào đi chăng nữa, thì cân bằng của phản ứng này cũng không bị phá hủy.

Cũng có thể áp dụng nguyên lí Lơ - Satơlie, đối với những phản ứng trong đó các chất đầu nằm ở các trạng thái tập hợp khác nhau. Ví dụ ở phản ứng hóa học thuận nghịch.

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO - 172{,}2\ kJ$$

ngoài các chất khí CO và CO_2 còn có chất rắn tham gia. Tăng nhiệt độ sẽ làm dịch chuyển cân bằng của phản ứng đó về phía quá trình thu nhiệt tạo thành cacbon monooxit. Còn tăng áp suất sẽ cản trở phản ứng thuận, vì nó kèm theo sự tăng số phân tử chất khí, và làm chuyển dịch cân bằng về phía chuyển cacbon monooxit thành cacbon đioxit. Đề cập đến ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ các cấu tử đến cân bằng hóa học, cần chú ý rằng chỉ có nồng độ các cấu tử khí của phản ứng mới ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng. Chẳng hạn tăng nồng độ cacbon đioxit hoặc đuổi cácbon monooxit khỏi phạm vi phản ứng, thì cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải. Sự thay đổi lượng than không ảnh hưởng gì đến cân bằng. Vận dụng nguyên lí Lơ-Satơliê vào các phản ứng hóa học thuận nghịch đã mở ra phương hướng điều khiển các quá trình hóa học.

NHỮNG VÍ DỤ GIẢI CÁC BÀI TOÁN MẪU

Bài toán. Xác định nhiệt tạo thành axetilen, biết rằng khi đốt cháy 1 *mol* axetilen thoát ra 1311 *kJ* nhiệt, còn nhiệt tạo thành nước và cacbon đioxit tương ứng là 285,9 *kJ* và 392,9 *kJ*.

Giải. Có thể biểu diễn sự đốt cháy axetilen bằng phương trình nhiệt hóa học sau đây :

$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 = 2CO_2 + H_2O + 1311kJ$$

Phương trình nhiệt hóa học của các phản ứng tạo thành cacbon đioxit và nước có dạng :

$$C + O_2 = CO_2 + 392{,}9\ kJ$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 285{,}9kJ$$

Tổ hợp phương trình thứ nhất với hai phương trình sau, chúng ta thu được

$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 = 2(C + O_2 - 392{,}9\,kJ) + \left(H_2O + \frac{1}{2}O_2 - 285{,}9\,kJ\right) + 1311\,kJ$$

hoặc

$$C_2H_2 = 2C + H_2 + 239{,}3\ kJ$$

Do đó, phương trình tạo thành axetilen từ cacbon và hiđro có thể viết như sau :

$$2C + H_2 = C_2H_2 - 239{,}3\ kJ$$

Điều đó có nghĩa axetilen là hợp chất thu nhiệt, và khi tạo thành 26 *g* axetilen từ các đơn chất thì hấp thụ 239,3 *kJ* nhiệt.

Bài toán . Nhiệt tạo thành đinitơ oxit bằng − 74 *kJ*, nhiệt tạo thành cacbon đioxit bằng 392,9 *kJ*. Hỏi bao nhiêu nhiệt được thoát ra ở phản ứng $C + 2N_2O = CO_2 + 2N_2$, nếu có 22 *g* N_2O tham gia phản ứng ?

Giải. Có thể tính được nhiệt của phản ứng giữa đinitơ oxit với cacbon theo phương trình.

$$Q = \sum n_c \cdot q_c - \sum n_đ \cdot q_đ.$$

n_c là số *mol* của mỗi một trong số các sản phẩm cuối của phản ứng, $n_đ$ là số *mol* của mỗi một trong số các chất đầu ; q_c và $q_đ$ là nhiệt tạo thành của chúng. Đối với phản ứng này hiệu ứng nhiệt bằng :

$$Q = 392{,}9\ kJ - (-2.74\ kJ) = 540{,}9\ kJ.$$

Theo điều kiện của bài toán, tham gia phản ứng không phải là hai (88*g*) mà chỉ có 0,5 *mol* (22*g*) đinitơ oxit. Vì vậy lượng nhiệt thoát ra chỉ bằng một phần tư hiệu ứng nhiệt của phản ứng :

$$540{,}9 : 4 = 135{,}2\ kJ$$

Bài toán. Hằng số cân bằng của phản ứng $H_2 + I_2 = 2HI$ ở một nhiệt độ nào đó bằng 36, nồng độ đầu của hiđro và iot là 0,02 *mol/l*. Tính nồng độ cân bằng của iot, hiđro và hiđro iođua.

Giải. Có thể viết hằng số cân bằng của phản ứng này như sau :

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2]\ [I_2]}.$$

Nếu kí hiệu nồng độ của hiđro tham gia phản ứng là x, thì nồng độ của iot đã phản ứng cũng bằng x, còn nồng độ của hiđro iođua được tạo thành (HI) bằng $2x$ *mol/l*. Nồng độ cân bằng của hiđro và iot không tham gia phản ứng sẽ là $(0,02 - x)$ *mol/l*.

Nếu chú ý rằng hằng số cân bằng của phản ứng này ở nhiệt độ đã cho bằng 36, thì có thể viết :

$$\frac{(2x)^2}{(0,02 - x)^2} = 36.$$

Sau khi giải phương trình này, chúng ta tìm được $x = 0,015$ *mol/l*. Lúc này nồng độ cân bằng của hiđro và iot bằng :

$$0,02 - 0,015 = 0,005 \text{ mol/l},$$

còn nồng độ cân bằng của hiđro iođua bằng :

$$0,015 \ . \ 2 = 0,03 \text{ mol/l}.$$

NHỮNG BÀI TOÁN TỰ GIẢI

1. Có bao nhiêu nhiệt được thoát ra khi đốt cháy 20*l* etilen lấy ở điều kiện chuẩn, nếu nhiệt tạo thành của cacbon đioxit là 392,9 *kJ*, của nước là 285,9 *kJ*, của etilen là 56,8 *kJ*.

   Trả lời : 1262,8 *kJ*

2. Có bao nhiêu nhiệt được thoát ra khi đốt 100*l* hiđro lấy ở điều kiện chuẩn, nếu nhiệt tạo thành nước bằng 285,9 *kJ*.

Trả lời : 1274,9 *kJ*.

3. Khi đốt cháy hiđro photphua PH_3 thì tạo thành anhiđrit photphoric, nước và thoát ra 2452,8 *kJ* nhiệt. Xác định nhiệt tạo thành của hiđro photphua, nếu khi tạo thành 1*mol* P_2O_5 thì thoát ra 1546,6 *kJ*, còn khi tạo thành 1*mol* nước thì thoát ra 285,9 *kJ* nhiệt.

Trả lời : 24,2 *kJ/mol*.

4. Nhiệt tạo thành của cacbon đioxit là 392,9 *kJ*, nhiệt tạo thành của cacbon monooxit là 110,4 *kJ*. Hỏi bao nhiêu nhiệt được thoát ra khí đốt cháy 1 *mol* cacbon monooxit ?

Trả lời : 282,6 *kJ*.

5. Khi 7*g* sắt kết hợp với lưu huỳnh thì thoát ra 12,1 *kJ* nhiệt. Tính nhiệt tạo thành của sắt sunfua.

Trả lời : 97 *kJ/mol*.

6. Xác định nhiệt tạo thành của đồng oxit, biết rằng khi khử 20*g* đồng oxit bằng than thì CO thoát ra và hấp thụ 5,4 *kJ* nhiệt. Nhiệt tạo thành của CO là 110,4 *kJ*.

Trả lời : 132,1 *kJ/mol*.

7. Tính lượng nhiệt thoát ra khi điều chế 120*g* axit metaphotphoric từ anhiđrit photphoric, nếu nhiệt tạo thành của P_2O_5 là 1546,6 *kJ*, của HPO_3 là 945,5 *kJ*, của nước là 285,9 *kJ*.

Trả lời : 43,9 *kJ*.

8. Khi đốt cháy 1,8*g* nhôm trong bom nhiệt lượng kế thì thoát ra 55,7 *kJ* nhiệt. Xác định nhiệt tạo thành của nhôm oxit Al_2O_3.

Trả lời : 1671 *kJ/mol*

9. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2.$$

biết rằng nhiệt tạo thành của cacbon monooxit là 110,4 *kJ*, của cacbon đioxit là 392,9 *kJ*, của hơi nước là 241,6 *kJ*

Trả lời : 41*kJ/mol*.

10. Phản ứng phân hủy canxi cacbonat được biểu diễn bằng phương trình :

$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 145$ *kJ*. Biết nhiệt tạo thành của CaO và CO_2 tương ứng bằng 635,8 *kJ* và 392,9 *kJ*, hãy xác định nhiệt tạo thành của canxi cacbonat từ canxi, cacbon và oxi.

Trả lời : 1173,7 *kJ/mol*.

11. Khi kết hợp 2*l* clo với hiđro thì thoát ra 16,4 *kJ* nhiệt. Xác định nhiệt tạo thành của hiđro clorua từ các nguyên tố.

Trả lời : 91,8 *kJ/mol*.

12. Nhiệt tạo thành của hiđro sunfua bằng 20,9 *kJ* của hơi nước bằng 241,6 *kJ*, của lưu huỳnh đioxit bằng 241,6 *kJ*. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 = H_2O_{(hơi)} + SO_2 + Q.$$

Trả lời : 510,4 *kJ/mol*.

13. Ở một nhiệt độ nào đó nồng độ cân bằng của anhiđrit sunfuric được tạo thành do phản ứng $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ là 0,02*mol/l*. Nồng độ đầu của lưu huỳnh đioxit và của oxi tương ứng bằng 0,06 và 0,07*mol/l*. Tính hằng số cân bằng của phản ứng.

Trả lời : 4,17.

14. Nồng độ đầu của clo là 0,04 *mol/l* ; 5% clo phân tử bị phân hủy thành các nguyên tử. Tính hằng số cân bằng của quá trình đó.

Trả lời : $4,2 \cdot 10^{-4}$.

15. Sự chuyển dịch cân bằng của phản ứng :

$$3Fe + 4H_2O_{(hơi)} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

xảy ra theo hướng nào khi tăng nồng độ hiđro ; khi tăng nồng độ hơi nước ?

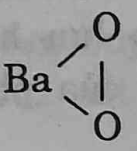
CHƯƠNG V

CÁC LOẠI HỢP CHẤT VÔ CƠ

Oxit, bazơ, axit và muối là những loại hợp chất vô cơ quan trọng nhất.

§41. OXIT

Oxit là hợp chất của nguyên tố với oxi, trong đó oxi kết hợp chỉ với nguyên tử của nguyên tố khác.

(Na – O – Na, Mg = O, O = C = O v.v...). *Peoxit là hợp chất của nguyên tố với oxi, trong đó có liên kết giữa hai nguyên tử oxi* (Na – O – O – Na,  v.v...) Hầu hết các nguyên tố đều tạo thành hợp chất với oxi*.

Trong một số trường hợp oxit được tạo thành khi đơn chất kết hợp trực tiếp với oxi, trong một số trường hợp khác chúng được điều chế bằng cách gián tiếp.

Nhiều oxit có khả năng kết hợp với nước, tạo thành *bazơ* hoặc *axit*. Tất cả các oxit được chia ra thành oxit tạo muối và oxit không tạo muối.

Số oxit không tạo muối không nhiều. Thuộc về chúng có đinitơ oxit N_2O, nitơ monooxit NO, cacbon monooxit CO và một số oxit khác. Đôi khi chúng được gọi là oxit trơ. Tên gọi này không chính xác lắm,vì các oxit kể trên hoàn toàn không trơ và dễ dàng tham gia vào các phản ứng hóa học khác nhau. Oxit tạo muối được chia ra thành oxit bazơ, oxit axit và oxit lưỡng tính.

---

* Hiện nay chưa điều chế được oxit của ba nguyên tố trơ : heli, neon và agon.

Oxit bazơ

Oxit bazơ là oxit tạo được muối khi tương tác với axit hoặc với oxit axit. Ví dụ Li_2O, Na_2O, K_2O, Ag_2O, MgO, CaO, SrO, BaO, HgO, MnO, FeO, NiO v.v... là oxit bazơ. Chỉ oxit của kim loại mới có thể là oxit bazơ. Nhưng không phải mọi oxit kim loại đều là oxit bazơ ; nhiều oxit kim loại là oxit lưỡng tính hoặc oxit axit. Dưới đây là ví dụ về sự tạo thành muối bởi các oxit bazơ :

$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O.$$

$$MgO + SO_3 = MgSO_4$$

Oxit axit

Oxit axit là oxit tạo được muối khi tương tác với bazơ hoặc với oxit bazơ :

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

$$P_2O_5 + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2.$$

Oxit axit còn được gọi là *anhiđrit*. Nhiều oxit axit kết hợp với nước tạo thành axit. Ví dụ các oxit B_2O_3, N_2O_3, P_2O_3, SO_2, CO_2, NO_2, P_2O_5, SO_3, SiO_2, N_2O_5, CrO_3, Cl_2O_7 là oxit axit.

Oxit của các phi kim điển hình có tính chất axit. Oxit của một số kim loại ở số oxi hóa năm và cao hơn cũng thuộc về oxit axit.

Oxit lưỡng tính

Oxit lưỡng tính là oxit kim loại tạo được muối khi tương tác với axit (với oxit axit), cũng như với bazơ (với oxit bazơ).

ZnO, SnO, PbO, Cr_2O_3, Al_2O_3, MnO_2, SnO_2, PbO_2, Fe_2O_3 v.v... là oxit lưỡng tính. Chẳng hạn, tính chất lưỡng tính của kẽm oxit được thể hiện khi nó tương tác với axit clohiđric, cũng như với natri hiđroxit :

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O,$$
$$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

Trong cả hai trường hợp, kẽm oxit đều tạo thành muối. Ở phản ứng đầu kẽm oxit thể hiện là oxit bazơ, và có thể coi muối tạo thành là sản phẩm thế hiđro của axit clohiđric bằng kẽm. Ở phản ứng thứ hai kẽm oxit thể hiện là oxit axit : nó tạo thành muối, trong đó kẽm nằm trong thành phần của gốc axit.

Do đó tính chất của oxit bazơ cũng như của oxit axit là vốn có ở oxit lưỡng tính. Ở các oxit lưỡng tính khác nhau tính hai mặt này được thể hiện với mức độ khác nhau. Ví dụ kẽm oxit tan dễ như nhau cả trong axit, cả trong kiềm, nghĩa là ở oxit này chức axit và chức bazơ thể hiện với mức độ gần nhau. Fe_2O_3 có tính bazơ trội hơn, còn tính axit chỉ thể hiện khi tương tác với kiềm ở nhiệt độ cao. Ở thiếc đioxit lưỡng tính SnO_2 tính axit trội hơn.

Nếu nguyên tố chỉ tạo được một hợp chất với oxi, thì nó được gọi là oxit, không lệ thuộc vào thành phần. Ví dụ : Na_2O - natri oxit, CaO - canxi oxit, Al_2O_3 - nhôm oxit v.v. Còn nếu nguyên tố tạo được một số oxit, thì người ta gọi tên chúng có chú ý đến thành phần. Ví dụ :

N_2O - nitơ semioxit ;
NO - nitơ monooxit ;
N_2O_3 - nitơ setquyoxit ;
NO_2 - nitơ đioxit ;
N_2O_5 - nitơ semipentaoxit ;
SO_3 - lưu huỳnh trioxit,

Các phương pháp điều chế oxit

1. Tương tác của đơn chất với oxi. Khi đốt nóng nhiều đơn chất cháy trong không khí hoặc trong oxi, tạo thành oxit :

$$2Mg + O_2 = 2MgO,$$
$$S + O_2 = SO_2.$$

2. Phân hủy bazơ. Khi đốt nóng, một số bazơ mất nước, biến thành oxit kim loại :

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O ,$$
$$Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$$

Phản ứng tiến hành với mức độ khó dễ khác nhau. Chẳng hạn, ngay ở nhiệt độ phòng đã tạo thành thủy ngân oxit và bạc oxit từ các hiđroxit của chúng.

$$Hg(OH)_2 = HgO + H_2O,$$
$$2AgOH = Ag_2O + H_2O.$$

Ngược lại có thể chưng cất natri hiđroxit ở 1390^oC mà không bị phân hủy.

3. Phân hủy axit. Khi đốt nóng, các axit chứa oxi sẽ mất nước, chuyển thành oxit axit :

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2,$$
$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Đôi khi có thể đuổi nước ra khỏi các oxi axit bằng cách cho các chất hút nước tác dụng với chúng :

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7 ,$$
$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5.$$

Một số axit tự mất nước ngay ở nhiệt độ thấp :

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2.$$

4. Phân hủy muối. Khi đốt nóng, đa số muối của các axit chứa oxi bị phân hủy thành oxit kim loại và oxit axit :

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3,$$
$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Nếu oxit kim loại không bền đối với nhiệt, thì kim loại tự do sẽ được tạo thành :

$$2Ag_2CO_3 = 4Ag + 2CO_2 + O_2,$$
$$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2.$$

Các muối của kim loại kiềm có độ bền nhiệt cao. Tuy nhiên, nếu khi đốt nóng chúng bị phân hủy, thì khi đó oxit thường không được tạo thành :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

5. Phân hủy oxit. Khi nguyên tố có hóa trị thay đổi, thì có thể điều chế oxit với hàm lượng oxi nhỏ bằng cách đốt nóng oxit trong đó nguyên tố nằm ở mức oxi hóa cao hơn :

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2.$$

Ngược lại, các oxit cao đôi khi được điều chế bằng cách oxi hóa các oxit thấp :

$$6PbO + O_2 = 2Pb_3O_4,$$
$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3,$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

6. Đẩy oxit này ra bằng oxit kia :

$$CoSO_4 + B_2O_3 = Co(BO_2)_2 + SO_3$$

Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ cao. Cơ sở của phản ứng là bo setquioxit B_2O_3 không bay hơi,nên khi đốt nóng nó đẩy ra được lưu huỳnh trioxit SO_3 dễ bay hơi hơn.

7. Tương tác của axit có tính oxi hóa với kim loại và phi kim. Khi tác dụng với chất khử, axit nitric và axit sunfuric đặc tạo thành các oxit trong đó nitơ và lưu huỳnh thể hiện mức oxi hóa thấp hơn so với ở các axit ban đầu :

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$
$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Peoxit

Một số hợp chất của kim loại với oxi có tính chất hóa học khác hẳn với các oxit thường. Ví dụ Na_2O_2, BaO_2, ZnO_2, gồm kim loại và oxi, nhưng không phải là oxit, mà là muối của hiđro peoxit, và vì vậy chúng được gọi là peoxit. Ở peoxit các nguyên tử oxi liên kết với nhau, tạo thành nhóm peoxi rất không bền -O-O-. Vì vậy khi cho axit tác dụng lên peoxit kim loại, thì ngoài muối ra còn có oxi được tạo thành :

$$2\left|\begin{matrix}O-Na\\O-Na\end{matrix}\right. + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + 2H_2O + O_2,$$

$$2\left|\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.Ba + 4HNO_3 = 2Ba(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2.$$

Oxit hỗn hợp

Các hợp chất Pb_2O_3, Mn_3O_4, Fe_3O_4 đôi khi được gọi là các *oxit kép, hoặc oxit hỗn hợp*. Cũng có thể xem chúng như là muối : $Pb_2O_3 = PbPbO_3$ - muối chì của axit H_2PbO_3 ; $Mn_3O_4 = Mn_2MnO_4$ - muối mangan của axit H_4MnO_4 ; $Fe_3O_4 = Fe(FeO_2)_2$ - muối sắt của axit $HFeO_2$... Như vậy, trong thành phần của phân tử oxit hỗn hợp có các nguyên tử của một nguyên tố ở các số oxi hóa khác nhau.

Hợp chất của oxit với nước được gọi là *hiđrat oxit*. Sự kết hợp oxit với nước không làm thay đổi căn bản tính chất hóa học của nó, vì vậy hiđrat của oxit bazơ thể hiện tính chất bazơ, hiđrat của oxit lưỡng tính thể hiện tính chất lưỡng tính, còn hiđrat của oxit axit có tính chất axit.

§42. BAZƠ (HIĐROXIT)

Hiđrat của Oxit bazơ được gọi là bazơ. Công thức chung của bazơ là $M(OH)_n$. Số lượng các nhóm hiđroxyl trong phân tử bazơ quyết định độ bazơ của nó. Ví dụ NaOH - monobazơ, (bazơ một lần bazơ), $Ca(OH)_2$ -đibazơ (bazơ hai lần bazơ). Đa số các bazơ không tan trong nước. Tan được có hiđroxit của kim loại kiềm, kiềm thổ và amoni.

Hiđroxit. Trong dung dịch nước các bazơ này phân li thành các ion kim loại tích điện dương và các ion hiđroxyl tích điện âm. Các đa bazơ (bazơ nhiều lần bazơ) phân li theo nấc :

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaOH^+ + OH^-,$$
$$CaOH^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-.$$

Bazơ tan được trong nước và phân li mạnh được gọi là *kiềm*. Thuộc về chúng có : LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ v.v...

Dung dịch amoniac trong nước thể hiện tính chất của một bazơ yếu, vì các phân tử amoni hiđroxit NH_4OH ít phân li thành các ion.

Giống như oxit bazơ, bazơ tương tác với axit hoặc oxit axit, tạo thành muối :

$$Ni(OH)_2 + H_2SO_4 = NiSO_4 + 2H_2O,$$
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Các phương pháp điều chế bazơ

1. Tương tác của kim loại hoạt động với nước. Ngay ở nhiệt độ phòng các kim loại kiềm và kiềm thổ phân hủy nước, tạo thành bazơ :

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2,$$
$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

2. Kết hợp trực tiếp oxit bazơ với nước. Đa số các oxit bazơ không kết hợp trực tiếp với nước. Chỉ có oxit của kim loại kiềm

và kiềm thổ mới tạo thành bazơ khi kết hợp với một phân tử nước :

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2 .$$

3. Tương tác của muối với kiềm. Phương pháp này được sử dụng chủ yếu để điều chế những bazơ không tan trong nước :

$$MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 \downarrow + 2KCl,$$
$$Ni(NO_3)_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3.$$

Có thể điều chế các bazơ tan theo phương pháp này khi phản ứng tạo thành muối không tan :

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2KOH,$$
$$Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaOH.$$

4. Điện phân dung dịch. Phương pháp này được sử dụng để điều chế các kiềm trong kĩ thuật. Để làm điều đó, người ta cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch nước của muối natri hoặc kali. Ví dụ, khi điện phân dung dịch nước của natri clorua, thì hiđro thoát ra ở cực âm, clo thoát ra ở cực dương,còn natri hiđroxit ở lại trong dung dịch. Khi cô bay hơi dung dịch này, thì thu được natri hiđroxit tinh thể. Có thể hình dung các quá trình xảy ra khi điện phân dung dịch natri clorua bằng sơ đồ sau :

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Ở cực âm :	Ở cực dương
$H^+ + e = H$	$Cl^- - e = Cl$
$2H = H_2\uparrow$	$2Cl = Cl_2\uparrow$

NaOH còn lại trong dung dịch ở vùng âm cực.

§43. AXIT

Axit là hợp chất khi điện li thì tạo thành ion hiđro và không cho ion dương nào khác. Trong dung dịch nước axit phân li

thành ion hiđro và gốc axit. Số lượng nguyên tử hiđro có khả năng bị kim loại thay thế quyết định *tính axit* của axit. Người ta phân biệt monooxit (HNO_3, HCl), điaxit (H_2SO_4, H_2S), triaxit (H_3PO_4) và tetraaxit ($H_4P_2O_7$).

Trong một số axit không phải tất cả các nguyên tử hiđro đều có thể bị kim loại thay thế. Ví dụ phân tử axit axetic CH_3COOH chứa bốn nguyên tử hiđro, nhưng chỉ một nguyên tử hiđro của nhóm cacboxyl COOH bị kim loại thay thế, vì vậy axit axetic là monoaxit. Axit photphorơ H_3PO_3 là điaxit, axit hipophotphorơ H_3PO_2 là monoaxit.

Dựa theo thành phần hóa học người ta phân biệt các axit không chứa oxi và axit chứa oxi. Ví dụ về các axit không chứa oxi là : flohiđric HF, clo hiđric HCl, bromhiđric HBr, iothiđric HI, xianhiđric HCN, sunfoxianhiđric HNCS, sunfuhiđric H_2S v.v..

Axit chứa oxi là hiđrat của oxit axit. Đa số các oxit axit tạo được axit bằng cách kết hợp trực tiếp với nước.

Vì vậy, thường gọi oxit axit là *anhiđrit* axit. Ở các điều kiện khác nhau phân tử của một số anhiđrit có thể kết hợp với số lượng phân tử nước khác nhau. Khi đó người ta kí hiệu hợp chất chứa nhiều phân tử nước bằng tiếp đầu ngữ ortho, còn hợp chất chứa ít phân tử nước bằng tiếp đầu ngữ *meta*. Ví dụ :

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$, - axit metaphotphoric ;

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ - axit orthophotphoric ;

$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$ - axit orthoboric.

Khi tương tác với nước nitơ đioxit NO_2 cho hai axit - axit nitric và axit nitrơ :

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Tương tự, clo đioxit tác dụng với nước tạo thành axit cloric và axit clorơ :

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_3 + HClO_2 .$$

Oxit axit tạo với nước hai axit được gọi là *anhidrit hỗn hợp*. Dĩ nhiên là khi anhiđrit hỗn hợp tương tác với bazơ thì tạo thành hai muối.

Nếu nguyên tố có hóa trị thay đổi mà tạo được một số axit, để phân biệt chúng người ta thêm các đuôi khác nhau vào tên gọi axit. Chẳng hạn, nếu nguyên tố tạo được hai axit, thì để kí hiệu axit trong đó nguyên tố tạo axit có hóa trị thấp hơn người ta thêm đuôi **ơ** :

H_2SO_4 – axit sunfur*ic* ; HNO_3 – axit nitr*ic*

H_2SO_3 – axit sunfur**ơ** ; HNO_2 – axit nitr**ơ** .

Khi nguyên tố tạo được nhiều hơn hai oxiaxit, để gọi tên chúng người ta sử dụng đuôi **ic, ơ** và các tiếp đầu ngữ **pe, hipo** :

$\overset{+7}{H}ClO_4$ – axit peclor*ic* ; $H_3\overset{+5}{P}O_4$ – axit photphor*ic* ;

$\overset{+5}{H}ClO_3$ – axit clor*ic* ; $\overset{+4}{H_2}PO_3$ – axit hipophotphor*ic**.

$\overset{+3}{H}ClO_2$ – axit clor**ơ** ; $\overset{+3}{H_3}PO_3$ – axit photphor**ơ** ;

$\overset{+1}{H}ClO$ – axit hipoclor**ơ** ; $\overset{+1}{H_3}PO_2$ – axit hipophotphor**ơ**.

Để kí hiệu những axit được điều chế bằng cách làm mất một phần nước của axit ortho, người ta sử dụng tiếp đầu ngữ **piro** :

$2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$ – axit *pir*ophotphor*ic*.

Trong dung dịch, các đa axit (axit nhiều lần axit) phân li theo nấc :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+,$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+,$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+.$$

---

* Phân tử của axit hipophotphoric có công thức kép $H_4P_2SO_6$

Các phương pháp điều chế axit

1. Tương tác của anhidrit axit với nước. Đa số các anhiđrit có khả năng kết hợp trực tiếp với nước, tạo thành các axit tương ứng :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 ,$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 .$$

2. Tương tác của muối với axit. Đây là phương pháp phổ biến nhất :

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$$

$$NaNO_3 + HPO_3 = NaPO_3 + HNO_3.$$

Khi điều chế axit bằng phương pháp này, thì muối ban đầu phải tan tốt, còn axit lấy để phản ứng phải mạnh hơn hoặc kém bay hơi hơn so với axit cần điều chế. Axit sunfuric là axit mạnh và không bay hơi, vì vậy nó thường được sử dụng để điều chế các axit khác. Nếu axit cần điều chế có tính khử, thì có thể sử dụng axit photphoric thay cho axit sunfuric.

3. Oxi hóa một số đơn chất. Các axit được điều chế khi cho các chất oxi hóa mạnh tác dụng lên một số phi kim :

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl,$$

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

4. Tương tác của các phi kim với hiđro. Có thể điều chế một số axit không chứa oxi bằng cách cho phi kim kết hợp trực tiếp với hiđro.

$$H_2 + I_2 = 2HI,$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Dung dịch nước của các hợp chất này là các axit.

§44. HIĐROXIT LƯỠNG TÍNH

Giống như bản thân oxit, hiđrat của oxit lưỡng tính cũng có tính chất lưỡng tính. Các hợp chất này rất ít tan trong nước.

Nếu viết công thức của hiđroxit lưỡng tính dưới dạng chung là $M(OH)_x$, thì có thể hình dung sự phân li của phần hiđroxit tan theo kiểu bazơ và kiểu axit bằng sơ đồ

$$M(OH)_x \rightleftharpoons M^{x+} + xOH^-$$

$$M(OH)_x \rightleftharpoons xH^+ + MO_x^{x-}$$

Vì trong dung dịch hiđroxit lưỡng tính phân li đồng thời theo kiểu bazơ và kiểu axit, nên có thể viết quá trình này như sau :

$$M^{x+} + xOH^- \rightleftharpoons M(OH)_x = H_xMO_x \rightleftharpoons xH^+ + MO_x^{x-}$$

Trong dung dịch bão hòa của hiđroxit lưỡng tính các ion M^{x+}, OH^- , H^+ và MO_x^{x-} nằm ở trạng thái cân bằng. Vì vậy hiđroxit lưỡng tính khi tương tác với axit cũng như với bazơ đều tạo thành muối.

Khi tương tác với axit, hiđroxit lưỡng tính thể hiện tính chất bazơ :

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O ,$$
$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O.$$

Các sản phẩm của phản ứng - kẽm sunfat và nhôm clorua - đều chứa kim loại dưới dạng cation.

Khi tương tác với kiềm, hiđrat của oxit lưỡng tính thể hiện tính chất axit :

$$H_2ZnO_2 + 2KOH = K_2ZnO_2 + 2H_2O,$$
$$H_3AlO_3 + 3NaOH = Na_3AlO_3 + 3H_2O.$$

Các muối được tạo thành (kali zincat và natri aluminat) đều chứa kẽm và nhôm trong thành phần gốc axit.

Tương tác của nhôm hiđroxit với natri hiđroxit có thể xảy ra theo một sơ đồ khác :

$$H_3AlO_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O.$$

Muối tạo thành được gọi là natri metaaluminat, khác với muối Na_3AlO_3 được gọi là natri orthoaluminat. Sự tạo thành hợp chất ortho hoặc meta tùy thuộc vào điều kiện phản ứng* : orthoaluminat được tạo thành trong dung dịch, metaaluminat được tạo thành khi nấu chảy.

Hiđrat của oxit lưỡng tính thường được điều chế bằng cách cho muối tương tác với một lượng kiềm tương đương, tránh dư kiềm. Ví dụ :

$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$
$$Cr(NO_3)_3 + 3KOH = Cr(OH)_3\downarrow + 3KNO_3.$$

§45. MUỐI

Muối là sản phẩm thế các nguyên tử hiđro trong axit bằng kim loại. Các muối tan trong nước phân li thành cation kim loại và anion gốc axit. Các muối được chia ra thành muối trung tính, muối axit và muối bazơ.

Muối trung tính là sản phẩm thế hoàn toàn các nguyên tử hiđro trong axit bằng kim loại : $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, Na_3PO_4. Các nguyên tử hiđro trong axit có thể được thế bằng một nhóm các nguyên tử, nhóm này đóng vai trò cation. Ví dụ nhóm amoni NH_4^+ có thể thay hiđro : NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$.

Đôi khi nguyên tử kim loại trong muối trung tính liên kết với hai gốc axit khác nhau, các muối này được gọi là muối hỗn hợp. Ví dụ về muối hỗn hợp là clorua vôi, đó là muối canxi của hai axit : axit clohiđric và axit hipoclorơ : Cl – Ca – OCl.

---

* Tương tác của hiđroxit lưỡng tính với kiềm trong dung dịch xảy ra theo các phương trình

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4],$$
$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6].$$

Nếu các nguyên tử hiđro của axit nhiều lần axit được thế bằng hai kim loại khác nhau, thì muối này được gọi là muối kép : $NaKCO_3$, $Na_2NH_4PO_4$, $KAl(SO_4)_2$.

Là những hợp chất cá biệt, các muối kép và muối hỗn hợp chỉ được biết ở trạng thái tinh thể, vì trong dung dịch chúng phân li hoàn toàn thành ion kim loại và gốc axit.

Tên gọi các muối trung tính xuất phát từ tên gọi của axit và của kim loại tạo thành chúng :

$CuSO_4$	- đồng sunfat ;	$NaCl$	- natri clorua ;
K_2SO_3	- kali sunfit ;	$NaClO$	- natri hipoclorit ;
Na_2CO_3	- natri cacbonat ;	$NaClO_2$	- natri clorit ;
$Mg(NO_3)_2$	- magie nitrat ;	$NaClO_3$	- natri clorat ;
$NaNO_2$	- natri nitrit ;	$NaClO_4$	- natri peclorat .

Đôi khi để gọi tên các muối trung tính người ta sử dụng các tên gọi kĩ thuật :

$NaCl$	- muối ăn ;
Na_2CO_3	- xôđa khan ;
$Na_2CO_3 . 10H_2O$	- xôđa tinh thể ;
K_2CO_3	- bồ tạt ;
KNO_3	- xanpêt ;
$KAl(SO_4)_2 . 12 H_2O$	- phèn nhôm kali v.v..

Muối axit là sản phẩm thế không hoàn toàn các nguyên tử hiđro trong axit bằng kim loại. Muối axit gồm kim loại, gốc axit và hiđro có khả năng bị kim loại thay thế.

Trong dung dịch nước muối axit cho ion gốc axit tích điện âm và hai dạng ion tích điện dương - kim loại và hiđro, ví dụ :

$$NaHSO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H^+ + SO_4^{2-}$$

Muối axit thường được tạo thành khi lấy dư axit và có thể chuyển thành muối trung tính bằng cách cho tác dụng với bazơ :

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O,$$

$$MgHPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O.$$

Tên gọi của muối axit lấy từ tên gọi của muối trung tính bằng cách thêm tiếp đầu ngữ *hiđro* :

$NaHCO_3$ – natri hiđrocacbonat ;

$KHSO_4$ – kali hiđrosunfat.

Khi gọi tên muối axit của axit nhiều lần axit, cần chỉ rõ số nguyên tử hiđro chưa bị thế :

NaH_2PO_4 – natri đihiđrophotphat ;

Na_2HPO_4 – natri hiđrophotphat.

Muối bazơ trong thành phần của mình ngoài kim loại và gốc axit còn chứa các nhóm hiđroxyl OH. Các muối này là những sản phẩm thế không hoàn toàn các nhóm hiđroxyl của bazơ bằng các gốc axit. Chỉ có các bazơ nhiều lần bazơ mới cho các muối bazơ : $Al(OH)_2Cl$, $Ni(OH)NO_3$, $Al(OH)SO_4$, $Cu_2(OH)_2CO_3$ v.v.

Tất cả các muối bazơ đều khó tan trong nước. Thường chúng được tạo thành khi lấy không đủ axit và có thể chuyển thành muối trung tính bằng cách cho tác dụng với axit, ví dụ :

$$Ni(OH)NO_3 + HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + H_2O,$$

$$Fe(OH)_2Cl + 2HCl = FeCl_3 + 2H_2O.$$

Tên gọi của muối bazơ thường ấy từ tên gọi của muối trung tính, có thêm tiếp đầu ngữ *hiđroxi*. Nếu số nhóm hiđroxyl trong phân tử muối bazơ lớn hơn đơn vị thì số lượng chúng được chỉ rõ bằng các tiếp đầu ngữ đi, tri, tetra v.v..

$Al(OH)Cl_2$ – nhôm hiđroxiclorua ;

$Cr(OH)_2NO_3$ – crom đihiđroxinitrat ;

$Ti(OH)_3Cl$ – titan trihiđroxiclorua.

Khi đốt nóng hoặc để lâu thì muối bazơ có khả năng mất nước. Muối được tạo thành khi đó dĩ nhiên cũng có tính chất bazơ và được gọi là *muối oxi*. Ví dụ :

$2Mg(OH)Cl = H_2O + Mg_2OCl_2$ (magie oxiclorua) ;

$2Al(OH)SO_4 = H_2O + Al_2O(SO_4)_2$ (nhôm oxisunfat) ;

$Al_2(OH)_4SO_4 = 2H_2O + Al_2O_2SO_4$ (nhôm đioxisunfat).

Có thể chuyển muối oxi thành muối trung tính bằng cách cho tác dụng với các axit tương ứng :

$$Zn_2OCl_2 + 2HCl = 2ZnCl_2 + H_2O.$$

Các phương pháp quan trọng nhất để điều chế muối

1. Tương tác của kim loại với axit. Sự tạo thành muối khi cho kim loại tương tác với axit có thể kèm theo hoặc không kèm theo sự thoát hiđro. Điều này tùy thuộc vào hoạt tính của kim loại, vào tính chất hóa học của axit và nồng độ của nó.

Axit không phải là chất oxi hóa chỉ tương tác với kim loại nằm bên trái hiđro trong dãy điện thế. Trong trường hợp này sự tạo muối kèm theo sự thoát hiđro :

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Mg + 2CH_3COOH = Mg(CH_3COO)_2 + H_2\uparrow$$

Với các axit như thế, kim loại nằm bên phải hiđro sẽ không tương tác.

Axit có tính oxi hóa phản ứng với kim loại hoạt động cũng như với kim loại ít hoạt động, nhưng không cho hiđro thoát ra :

$$3Mg + 8HNO_3 = 3Mg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Đặc điểm tương tác của axit sunfuric với kim loại phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ của nó. Axit sunfuric loãng không thể hiện tính oxi hóa và khi tương tác với kim loại hoạt động thì cho hiđro thoát ra :

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Axit sunfuric đặc là chất oxi hóa và khi tương tác với kim loại thì tạo thành muối mà không cho hiđro thoát ra :

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

2. *Tương tác của oxit bazơ với axit* :

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O,$$
$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O.$$

3. *Tương tác của bazơ với axit* : Phản ứng kiểu này có ý nghĩa thực tế to lớn và được gọi là *phản ứng trung hòa*. Các phản ứng này luôn luôn tạo thành các phân tử nước :

$$Ba(OH)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2H_2O,$$
$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

4. *Tương tác của muối với axit*. Phản ứng kiểu này tạo thành muối mới và axit mới. Muốn thực hiện phản ứng kiểu này thì axit lấy để phản ứng mạnh hơn hoặc kém bay hơi hơn axit tạo thành. Ví dụ :

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O,$$
$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow.$$

Muối axit được điều chế bằng cách cho lượng dư axit tác dụng với muối trung tính của axit nhiều lần axit.

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4,$$
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

5. *Tương tác của oxit bazơ với oxit axit* :

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3,$$
$$Ag_2O + SO_3 = Ag_2SO_4.$$

6. *Tương tác của bazơ với oxit axit* :

$$6NaOH + P_2O_5 = 2Na_3PO_4 + 3H_2O,$$
$$2KOH + CrO_3 = K_2CrO_4 + H_2O.$$

7. Tương tác của muối với oxit axit. Phản ứng kiểu này xảy ra ưu thế khi đốt nóng, vì vậy oxit axit tham gia phản ứng phải kém hay hơi hơn so với oxit axit được tạo thành sau phản ứng. Ví dụ :

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow,$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + 3B_2O_3 = 2Cr(BO_2)_3 + 3SO_3\uparrow.$$

8. Tương tác của bazơ với muối. Dạng phản ứng này thường được sử dụng trên thực tế để điều chế muối, cũng như để điều chế bazơ, và muối bazơ, để chuyển muối axit thành muối trung tính :

$$Fe(NO_3)_3 + 3NaOH = 3NaNO_3 + Fe(OH)_3\downarrow,$$
$$ZnCl_2 + KOH = KCl + Zn(OH)Cl,$$
$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

9. Tương tác giữa hai muối. Đây là một trong những phương pháp phổ biến nhất để điều chế muối. Do sự trao đổi kép mà từ hai muối tham gia phản ứng tạo thành hai muối mới. Phản ứng kiểu này chỉ tiến hành đến cùng nếu một trong các sản phẩm được đuổi khỏi môi trường phản ứng (lắng xuống thành kết tủa) :

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl,$$
$$Ag_2SO_4 + 2KI = 2AgI\downarrow + K_2SO_4.$$

10. Tương tác giữa kim loại và muối. Phản ứng xảy ra khi kim loại trong dãy điện thế nằm ở bên trái so với kim loại ở trong thành phần của muối ban đầu :

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu,$$
$$Cu + Hg(NO_3)_2 = Cu(NO_3)_2 + Hg.$$

11. Tương tác của kim loại với phi kim. Bằng cách này người ta điều chế một số muối của các axit không chứa oxi, ví dụ :

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3,$$
$$Zn + S = ZnS.$$

12. Tương tác của kim loại với kiềm. Kim loại có oxit lưỡng tính khi phản ứng với dung dịch kiềm trong nước sẽ cho hiđro thoát ra và tạo thành muối* :

$$Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow,$$
$$2Al + 6KOH = 2K_3AlO_3 + 3H_2\uparrow.$$

13. Tương tác của phi kim với kiềm. Các halogen, lưu huỳnh, và một số nguyên tố khác tương tác với kiềm tạo thành đồng thời hai muối – muối không chứa oxi và muối chứa oxi :

$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KClO + H_2O,$$
$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

14. Tương tác của phi kim với muối. Một số phi kim có khả năng phản ứng với muối để tạo thành muối mới, ví dụ :

$$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2,$$
$$S + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3$$

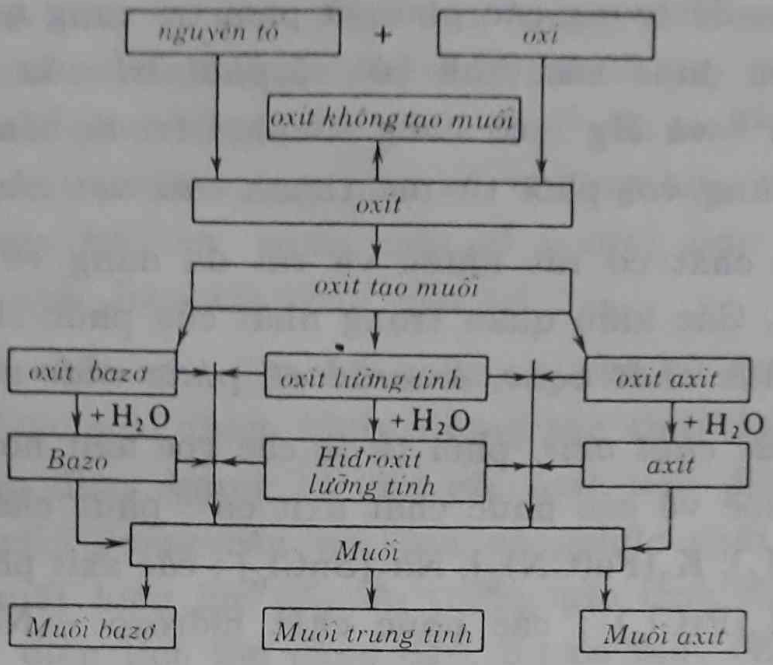
15. Nhiệt phân các muối. Khi đốt nóng một số muối chứa oxi thì tạo thành các muối mới có hàm lượng oxi nhỏ hơn, hoặc nói chung không chứa oxi :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2,$$
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2,$$
$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4.$$

Mối liên hệ tương hỗ giữa các loại hợp chất vô cơ riêng biệt được biểu diễn bằng sơ đồ trên hình 29.

---

* Phương trình này là phương trình quy ước. Trên thực tế kim loại phản ứng với nước ; hiđro thoát ra, còn kiềm tương tác với hiđroxit tạo thành, biến nó thành muối.



Hình 29. Mối liên hệ giữa các loại hợp chất vô cơ.

§46. PHỨC CHẤT

Phức chất chiếm vị trí đặc biệt trong số các hợp chất vô cơ. Chúng được tạo thành khi các phân tử của hai chất kết hợp với nhau. Ví dụ :

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4,$$

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

Trong dung dịch phức chất phân li thành ion phức và ion đơn giản :

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-},$$

$$K_2[HgI_4] \rightleftharpoons 2K^+ + [HgI_4]^{2-}.$$

Ion phức gồm *nguyên tử trung tâm* (ở các ví dụ trên là Cu^{2+}, Hg^{2+}) và các phân tử hoặc ion *phối trí* gọi là *phối tử*

nằm xung quanh nguyên tử trung tâm theo một trật tự hình học xác định. Số lượng các phối tử phối trí xung quanh nguyên tử trung tâm được xác định bởi số *phối trí* của nó. Ở ví dụ đang xét Cu^{2+} và Hg^{2+} có cùng số phối trí là bốn. Nguyên tử trung tâm cùng với phối tử tạo thành *cầu nội* của phức chất.

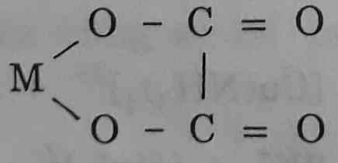
Các phức chất có rất nhiều và rất đa dạng về thành phần và tính chất. Các kiểu quan trọng nhất của phức chất là : *phức chất axit, phức chất aquơ, amoniacat, phức chất vòng.*

Trong *phức chất axit,* phối tử là các gốc axit hoặc các nhóm hiđroxo. Thuộc về các phức chất axit có : phức chất kiểu muối kép - $K_2[HgI_4]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na_2[SnCl_6]$; các axit phức $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$; các phức chất hiđroxo - $Na_2[Zn(OH)_4]$, $K_2[Sn(OH)_6]$.

Trong *phức chất aquơ* phối tử là các phân tử nước : $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Các phân tử nước phối trí trong cầu nội của các hợp chất này được giữ chặt, và các muối được tách ra khỏi dung dịch dưới dạng hiđrat tinh thể $CaCl_2.6H_2O$), $CrCl_3.6H_2O$. Đồng sunfat $CuSO_4.5H_2O$ hoặc sắt sunfat $FeSO_4.7H_2O$ trong dung dịch chứa các ion hiđrat hóa $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ và $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

Amoniacat chứa phối tử là các phân tử amoniac $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, $[Co(NH_3)_6Cl_3$.

Phức chất vòng là phức chất trong đó nguyên tử trung tâm tạo cấu trúc vòng với phối tử, ví dụ :



trong đó M là nguyên tử trung tâm, phối tử là anion của axit oxalic. *Hợp chất nội phức* là biến dạng quan trọng của các phức chất vòng.

Trong một số phức chất liên kết giữa nguyên tử trung tâm và phối tử chủ yếu có tính chất ion, trong một số phức chất khác liên kết đó có tính chất cộng hóa trị. Vì vậy để giải thích thành phần, cấu trúc, khả năng phản ứng, các tính chất quang, từ v.v.. của phức chất trong một số trường hợp người ta áp dụng *thuyết liên kết ion,* trong một số trường hợp khác người ta áp dụng *thuyết liên kết cộng hóa trị.*

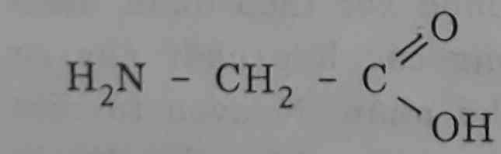
Trong phức chất axit liên kết giữa nguyên tử trung tâm và các phối tử được giải thích bằng tương tác tĩnh điện giữa ion trung tâm tích điện dương và các gốc axit tích điện âm hoặc các ion hiđroxil. Trong cầu nội của các phức chất này ngoài lực hút còn xuất hiện lực đẩy do tương tác tĩnh điện của các phối tử mang điện tích âm cùng dấu. Sự có mặt đồng thời lực đẩy và lực hút trong cầu nội của phức chất dẫn đến hình thành những nhóm nguyên tử có sự sắp xếp không gian xác định. Chẳng hạn, trong phức chất với số phối trí 2 các phối tử nằm trên đường thẳng, ở số phối trí 4 phức chất có cấu trúc chủ yếu là tứ diện (ion trung tâm nằm ở tâm, còn các phối tử nằm trên các đỉnh của hình tứ diện) ; đặc trưng cho phức chất với số phối trí 6 là cấu trúc bát diện, các phối tử nằm trên các đỉnh của hình bát diện, còn ion kim loại nằm ở tâm của hình bát diện. Với sự gần đúng cấp một, độ bền của các phức chất này được xác định bởi tỉ lệ giữa lực hút và lực đẩy. Thuyết trường tinh thể có chú ý đến cấu trúc electron của nguyên tử trung tâm, nó giải thích tính chất của phức chất axit một cách chính xác hơn.

Trong phức chất amoniacat và phức chất aquơ tương tác giữa nguyên tử trung tâm và các phối tử được xét theo quan điểm của thuyết liên kết cộng hóa trị. Trong các hợp chất này sự phối trí được thực hiện nhờ liên kết cho nhận. Nguyên tử nitơ của phân tử amoniac hoặc nguyên tử oxi của phân tử nước là chất cho các cặp electron, các electron được chuyển sang các obitan trống của nguyên tử trung tâm và khi đó nguyên tử

trung tâm đóng vai trò chất nhận các electron. Đại lượng số phối trí của phức chất của amoniacat hoặc của phức chất aquơ được xác định bởi số cặp electron mà nguyên tử trung tâm nhận được, còn cấu trúc hình học của phức chất phụ thuộc vào hướng không gian của các obitan lai hóa của nguyên tử trung tâm, các obitan này nhận các cặp electron của phối tử.

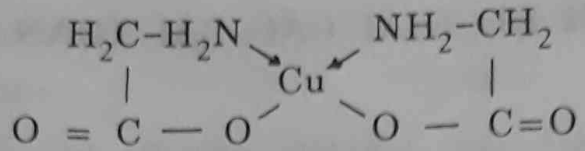
Ví dụ, trong phân tử amoniac nguyên tử nitơ có bốn obitan lai hóa (lai hóa sp^3), ở một trong số bốn obitan đó có một cặp electron tự do. Chính nhờ cặp electron đó mà phân tử amoniac thể hiện tính chất cho. Chẳng hạn, khi tạo thành kẽm amoniacat $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ion kẽm dành cho các cặp electron của các phân tử amoniac một obitan 4s và ba obitan 4*p* ; do sự lai hóa sp^3 nên các obitan này tạo cho phức chất trên cấu trúc tứ diện. Nếu các cặp electron của các phối tử chuyển sang các obitan của nguyên tử trung tâm có kiểu lai hóa d^2sp^3, thì phức chất tạo thành có dạng bát diện, ví dụ trong hợp chất $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Ứng với số phối trí 2 (ví dụ bạc amoniacat $[Ag(NH_3)_2]^+$ là sự lai hóa kiểu *sp*, kiểu lai hóa này tạo cho phức chất cấu trúc thẳng. Các ví dụ kể trên chứng tỏ rằng các luận điểm cơ bản của phương pháp liên kết hóa trị được áp dụng có kết quả trong việc giải thích cấu trúc và tính chất của các phức chất kiểu amoniacat hoặc phức chất aquơ.

Trong phức chất vòng kiểu hợp chất nội phức, nguyên tử trung tâm tạo với phối tử các liên kết cộng hóa trị đồng thời bằng hai cách : nhờ các electron độc thân và nhờ tương tác cho - nhận. Ví dụ, có thể hình dung cấu trúc của hợp chất nội phức đồng với axit aminoaxetic


như sau* :

---

* Mũi tên kí hiệu liên kết phối trí.



Trong hợp chất này liên kết giữa nguyên tử đồng với nguyên tử nitơ có tính chất cho - nhận và được thực hiện nhờ sự chuyển một cặp electron tự do của nguyên tử nitơ sang obitan electron của nguyên tử đồng. Liên kết giữa nguyên tử oxi với nguyên tử đồng cũng thuộc kiểu cộng hóa trị, nhưng cặp electron liên kết đó được tạo thành nhờ các electron độc thân của nguyên tử đồng và của nguyên tử oxi. Trong hợp chất đang xét anion của axit aminoaxetic liên kết với nguyên tử trung tâm đồng thời qua hai nguyên tử - nitơ và oxi. Phối tử này được gọi là phối tử *phối trí hai*. Khi tạo thành một vòng kín với nguyên tử trung tâm, phối tử này chiếm hai chỗ phối trí. Do đó, trong hợp chất trên số phối trí của đồng bằng bốn.

Trong đa số trường hợp các phức chất vòng kiểu hợp chất nội phức không tan trong nước, không phân li thành các ion, tan tốt trong các dung môi hữu cơ không phân cực, có mầu đậm.

Khi nêu đặc điểm chung của các phức chất cần nhận thấy rằng chúng được sử dụng rộng rãi trong hóa học và kĩ thuật hóa học. Vai trò quan trọng trong hoạt động sống của cơ thể thuộc về các phức chất, vì những chất quan trọng nhất về phương diện sinh lí như clorofin và hemoglobin là các hợp chất nội phức phức tạp.

Tài liệu vừa trình bày về các loại hợp chất vô cơ chủ yếu, về các tính chất và phương pháp điều chế chúng không bao hàm được toàn bộ sự đa dạng của các hợp chất vô cơ, mà chỉ làm sáng tỏ được những kiểu chính và những chuyển hóa quan trọng nhất của chúng.

NHỮNG VÍ DỤ GIẢI CÁC BÀI TOÁN MẪU

Bài toán. Thêm axit clohiđric vào 6*g* bột chứa hỗn hợp magie và oxit của nó. Hỏi có bao nhiêu phần trăm magie oxit chứa trong hỗn hợp nếu khi đó thoát ra 2,4*l* hiđro đo ở điều kiện chuẩn ?

Giải. Khi tác dụng với axit clohiđric, cả hai cấu tử của hỗn hợp (magie kim loại và oxit của nó) đều tham gia phản ứng hóa học :

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow,$$
$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O.$$

Nhưng hiđro chỉ thoát ra ở phản ứng đầu. Dựa theo thể tích của hiđro thoát ra có thể tính được lượng magiê trong hỗn hợp. Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

24 *g* Mg đẩy được 22,4*l* H_2
x g Mg " " 2,4*l* H_2

$$x = \frac{2,4 \cdot 24}{22,4} = 2,57g$$

Magie oxit trong hỗn hợp có 6*g* − 2,57*g* = 3,43*g*. Hàm lượng phần trăm của magie oxit trong hỗn hợp tìm được sau khi giải tỉ lệ thức :

6g là 100%
3,43g " x_1%

$$x_1 = \frac{3,43 \cdot 100}{6} = 57,2\%.$$

Bài toán. Khối lượng của axit nitric là 180g. Tính khối lượng của dung dịch sau khi kết thúc phản ứng giữa axit với 8g đồng, nếu phản ứng tạo thành nitơ đioxit.

Giải. Đồng tương tác với axit nitric theo phương trình :

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O.$$
64 đặc 2.46

Từ phương trình phản ứng thấy rằng tương tác của 1 mol đồng (64*g*) với axit nitric tạo thành 2*mol* (92*g*) nitơ đioxit. Nitơ đioxit tạo thành sẽ thoát ra khỏi dung dịch, vì vậy tương tác của 1 mol đồng với axit nitric làm giảm khối lượng của dung dịch đi : 92*g* - 64*g* = 28*g*.

Có thể tính sự giảm khối lượng của dung dịch từ tỉ lệ thức :

Khi tương tác 64*g* đồng thì khối lượng giảm đi 28*g*

" 8*g* " " " *xg*

$$x = \frac{8.28}{64} = 3{,}5\ g.$$

Sau khi phản ứng khối lượng của dung dịch là :

$$180g - 3{,}5g = 176{,}5g.$$

Bài toán Khi bão hòa 50g dung dịch amoniac 6,8% bằng lưu huỳnh đioxit, thì khối lượng của dung dịch tăng lên đến 62,8g. Tính lượng muối được tạo thành khi đó.

Giải. Khi tương tác với nước, lưu huỳnh đioxit tạo thành axit sunfurơ. Tuỳ thuộc vào lượng amoniac và lưu huỳnh đioxit lấy, có thể tạo thành hoặc là muối trung tính

$$2NH_3 + H_2O + SO_2 = (NH_4)_2SO_3$$
2.17 18 64 116

hoặc muối axit

$$NH_3 + H_2O + SO_2 = NH_4HSO_3$$
17 18 64 99

hoặc hỗn hợp hai muối đó.

Vì vậy trước hết cần tính xem cần lấy cho phản ứng bao nhiêu mol amoniac và lưu huỳnh đioxit. Có thể tính lượng gam amoniac chứa trong dung dịch ban đầu từ tỉ lệ thức :

100 g dung dịch chứa 6,8g amoniac

50g " " " xg "

$$x = \frac{6,8 \cdot 50}{100} - 3,4\,g,$$

hoặc 0,2 *mol*.

Khối lượng của dung dịch tăng lên

$$62,8g - 50g = 12,8g$$

do dung dịch hấp thụ

$$12,8 : 64 = 0,2\ mol$$

lưu huỳnh đioxit.

Vì trong quá trình phản ứng 0,2*mol* amoniac phản ứng với 0,2 *mol* lưu huỳnh đioxit, nên tương tác giữa chúng xảy ra theo phương trình thứ hai, với sự tạo thành muối axit. Lượng muối được tạo thành cũng bằng 0,2 *mol*, hoặc

$$99g.0,2 = 19,8g.$$

Bài toán. Nhúng một thanh sắt khối lượng 1g vào dung dịch chứa đồng clorua. Sau một thời gian khối lượng của nó bằng 1,08g. Hãy xác định lượng đồng thoát ra từ dung dịch.

Giải. Khi nhúng thanh sắt vào dung dịch đồng clorua thì thanh sắt bị phủ một lớp đồng kim loại, vì sắt nằm bên trái đồng trong dãy hoạt động của các kim loại và đẩy được đồng ra khỏi hợp chất của nó. Phản ứng giữa dung dịch đồng clorua và sắt xảy ra theo phương trình

$$\underset{135}{CuCl_2} + \underset{56}{Fe} = \underset{127}{FeCl_2} + \underset{64}{Cu}$$

Từ phương trình thấy rằng 1 mol sắt đẩy được 1 mol đồng ra khỏi dung dịch đồng clorua, do đó khối lượng của thanh sắt tăng lên

$$64g - 56g = 8g.$$

Khi khối lượng của thanh sắt tăng lên 8g, thì từ dung dịch thoát ra 64 g đồng. Lượng đồng thoát ra làm tăng khối lượng của thanh sắt lên 1,08g - 1g = 0,08g được tìm từ tỉ lệ thức :

khi 64g đồng thoát ra thì khối lượng của thanh sắt tăng lên 8g

" xg " " " " " " " 0,08g

$$x = \frac{0,08 \cdot 64}{8} = 0,64g$$

Bài toán. Dung dịch chứa 3,7g canxi hiđroxit hấp thụ được một lượng cacbon đioxit chiếm 1,68*l* ở điều kiện chuẩn. Hãy xác định khối lượng của kết tủa được tạo thành do kết quả của phản ứng.

Giải. *Cách thứ nhất*. Khi tương tác với canxi hiđroxit cacbon đioxit tạo thành canxi cacbonat không tan trong nước :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$
$$74 \qquad 22,4 \qquad 100$$

Còn nếu lượng mol cacbon đioxit vượt quá số mol canxi hiđroxit, thì muối trung tính sẽ chuyển một phần hoặc hoàn toàn thành muối axit tan :

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2.$$
$$100 \qquad 22,4 \qquad 162$$

Vì vậy khi giải bài toán này trước hết cần tính số mol cacbon đioxit và canxi hiđroxit tham gia vào phản ứng theo các điều kiện của bài toán.

Lượng *mol* cacbon đioxit tham gia phản ứng được tìm từ tỉ lệ thức :

22,4*l* CO_2 là 1*mol*

1,68 *l* " " x *mol*

$$x = \frac{1,68 \cdot 1}{22,4} = 0,075mol$$

Có thể tìm số mol cacbon hiđroxit từ tỉ lệ thức :

74g $Ca(OH)_2$ là 1 *mol*

3,7g " " x_1 *mol*

$$x_1 = \frac{3,7 \cdot 1}{74} = 0,05\,mol.$$

Lượng canxi hiđroxit này được chuyển thành 0,05 *mol* $CaCO_3$.

Theo điều kiện của bài toán, lượng cacbon đioxit vượt quá lượng canxi hiđroxit là 0,075 - 0,05 = 0,025 *mol*. Lượng cacbon đioxit này đủ để chuyển 0,025 *mol* muối trung tính ($CaCO_3$) thành cùng số mol muối axit. 0,05 - 0,025 = 0,025 *mol* $CaCO_3$ không tương tác với cacbon đioxit sẽ ở lại dưới dạng kết tủa. Có thể tìm khối lượng của kết tủa đó từ tỉ lệ thức :

khối lượng của 1 *mol* $CaCO_3$ là 100*g*

" " " 0,025*mol* $CaCO_3$ là $x_2 g$

$$x_2 = \frac{0,025 \cdot 100}{1} = 2,5\,g.$$

Cách thứ hai. Xác định lượng cabon đioxit cần để chuyển toàn bộ lượng canxi hiđroxit thành muối trung tính

22,4*l* CO_2 tương tác với 74g $Ca(OH)_2$

$x l$ CO_2 " " 3,7g $Ca(OH)_2$

$$x = 3,7 \cdot \frac{22,4}{74} = 1,12\,l.$$

Cần tìm xem khi đó điều chế được bao nhiêu muối trung tính

từ 74*g* $Ca(OH)_2$ tạo được 100*g* $CaCO_3$

" 3,7*g* $Ca(OH)_2$ " " $x_1 g$ "

$$x_1 = 3,7 \cdot \frac{100}{74} = 5\,g.$$

Tiếp đó phải tính lượng cácbon đioxit cần thiết để chuyển muối trung tính thành muối axit :

$$1,68l - 1,12l = 0,56l.$$

Tính lượng muối trung tính được chuyển thành muối axit :

22,4*l* CO_2 phản ứng với 100*g* $CaCO_3$

0,56*l* CO_2 " " x_2*g* $CaCO_3$

$$x = \frac{0,56 \cdot 100}{22,4} = 2,5g.$$

Tìm khối lượng kết tủa - muối trung tính không tan :

$$5g - 2,5g = 2,5g.$$

CÂU HỎI KIỂM TRA VÀ BÀI TOÁN TỰ GIẢI

1. Có thể sử dụng những oxit nào trong số các oxit sau đây để làm chất sấy khô : CaO, CuO, SiO_2, P_2O_5, BaO, Fe_2O_3 ? Viết phương trình phản ứng.
2. Có thể điều chế được những oxit nào bằng cách đốt nóng các chất sau đây :

   H_2SiO_3, $Pb(NO_3)_2$, $Fe(OH)_3$; $BaCO_3$, $CaSO_4$?
3. Làm thế nào chuyển được xôđa thành muối ăn ? Có thể điều chế được bao nhiêu gam natri clorua từ 63,6*g* natri cacbonat ?

   Trả lời : 70,2*g*.
4. Lập các phương trình phản ứng điều chế sắt oxit từ $FeCl_3$. Tính lượng sắt clorua cần để điều chế 33,6*g* sắt setquioxit.

   Trả lời : 68,25*g*.
5. Axit clohiđric phản ứng được với những oxit nào trong số các oxit sau đây : SiO_2, CuO, SO_2, Fe_2O_3, CdO, P_2O_5, CO_2 ?
6. Những cặp oxit nào trong số các oxit sau đây có thể tương tác với nhau : Na_2O, CaO, Fe_2O_3, SO_2, N_2O_5, SiO_2 ?
7. Để hòa tan 2,4*g* oxit của kim loại hóa trị hai cần 2,19 *g* axit clohiđric. Cần phải lấy oxit của nguyên tố nào ?

   Trả lời : CuO.

8. Khi cho axit clohiđric tác dụng với 6,5*g* hỗn hợp kẽm và kẽm oxit thì thoát ra một lượng khí nào đó mà khi đốt cháy nó thì tạo thành 0,9*g* nước. Tìm thành phần phần trăm của hỗn hợp ban đầu.

Trả lời : Zn – 50%.

9. Người ta dùng hỗn hợp natri hiđroxit với vôi tôi gọi là vôi xút để hấp thụ CO_2. Ứng dụng đó dựa trên những tính chất gì của oxit ?

10. Có thể có mặt đồng thời các chất sau đây trong dung dịch được không : LiOH và NaOH ; KOH và SO_2 ; $Ca(OH)_2$ và $Ba(OH)_2$; $Sr(OH)_2$ và NO_2 ; NaOH và P_2O_5 ; $Ba(OH)_2$ và CO_2 ?

11. Hiđroxit nào trong số các hiđroxit sau đây tan được trong kiềm : $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Sn(OH)_2$?

12. Có thể điều chế được bao nhiêu kilogam natri hiđroxit khi cho xôđa tương tác với sữa vôi, sữa vôi này được điều chế từ 5*kg* đá vôi chứa 80% $CaCO_3$?

Trả lời : 3,2*kg*.

13. Có thể điều chế những axit nào khi cho các oxit sau đây tương tác trực tiếp với nước : P_2O_5, SiO_2, CO_2,CrO_3, SO_2, NO_2 ?

14. Có thể điều chế những axit nào khi cho các đơn chất tương tác trực tiếp với hiđro ? Tên gọi chung của chúng là gì ?

15. Làm thế nào điều chế được kẽm nitrat, nếu có các dung dịch : $ZnCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3, $AgNO_3$?

16. Phản ứng nào tiến hành đến cùng :

$CH_3COOAg + KCl$		$CaCl_2$	+ $(NH_4)_3PO_4$
$NaNO_3 + Ca(CH_3COO)_2$		$CaCO_3$	+ HCl
$SrCl_2 + K_2SO_4$		Na_2S	+ HCl
$Ba(NO_3)_2 + NaCl$			

17. Lập công thức các muối amoni axit của axit photphoric, axit asenơ, các muối nhôm bazơ của axit clohiđric, muối đồng bazơ của axit cacbonic.

18. Có thể có mặt đồng thời các chất sau đây trong dung dịch được không : $CuSO_4$ và $BaCl_2$; KNO_3 và $CaCl_2$; $Ca(OH)_2$ và CO_2 ; KOH và H_3PO_4 ; $AgNO_3$ và NaCl ; KNO_2 và Na_2HPO_4 ?

19. Làm thế nào để điều chế axit photphoric khi có Na_3PO_4, H_2SO_4 và $CaCl_2$?

20. Làm thế nào để chuyển hóa muối bazơ thành muối trung tính ? Lập phương trình phản ứng chuyển hóa sắt đihiđroxiclorua thành muối trung tính.

21. Lập các phương trình phản ứng chuyển hóa : canxi cacbonat thành hiđro cacbonat ; natri sunfit thành hiđrosunfit.

22. Có thể điều chế những khí nào khi sử dụng H_2SO_4, NaOH, NH_4NO_3, Zn, $CaCO_3$, Na_2SO_3, FeS ?

23. Khi nung 8*g* hỗn hợp chứa kẽm cacbonat và oxit của nó thì điều chế được 6,24*g* kẽm oxit. Hỏi thành phần của hỗn hợp ban đầu ?

Trả lời :3*g* oxit và 5*g* kẽm cacbonat.

24. Khi chế hóa 3,9*g* hỗn hợp chứa nhôm và oxit của nó với dung dịch natri hiđroxit thì thoát ra 840*ml* khí (điều kiện chuẩn). Xác định hàm lượng nhôm trong hỗn hợp.

Trả lời : 17,3%.

25. Khối lượng của dung dịch axit sunfuric trong nước bằng 100*g*. Hỏi khối lượng của sản phẩm phản ứng của dung dịch đó với 13*g* kẽm bằng bao nhiêu ?

Trả lời : 112,6*g*.

26. Có bao nhiêu gam muối axit được tạo thành khi cho 10*g* natri hiđroxit tương tác với 19,6 *g* axit sunfuric ?

Trả lời : 18*g*.

27. Làm thế nào thực hiện được các quá trình chuyển hóa :

$Zn \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2ZnO_2 \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow ZnCO_3 \rightarrow$
$\rightarrow ZnO$?

28. Có nước, lưu huỳnh, oxi, nhôm, làm thế nào điều chế được hai oxit, hai axit, hai muối ?

29. Làm thế nào thực hiện được các quá trình chuyển hóa :

$$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow S \ ?$$

30. Nhúng một thanh đồng khối lượng 20*g* vào dung dịch chứa muối thuỷ ngân hóa trị hai. Sau một thời gian khối lượng của nó tăng lên đến 25,48*g*. Hỏi có bao nhiêu thủy ngân thoát ra khỏi dung dịch ?

Trả lời : 8,04*g*.

31. Nhúng một thanh niken khối lượng 15*g* vào dung dịch vàng clorua. Sau một thời gian khối lượng của nó bằng 15,651*g*. Hỏi bao nhiêu vàng clorua $AuCl_3$ đã phản ứng ?

Trả lời : 1,82*g*.

32. Rót dung dịch chứa 5*g* natri hiđroxit vào dung dịch chứa 6,8 *g* kẽm clorua. Hỏi có bao nhiêu kết tủa được tạo thành ?

Trả lời : 3,71*g*.

33. Người ta cho kiềm tác dụng với 10,4*g* hỗn hợp kẽm oxit và kẽm kim loại. Khi đốt khí thoát ra thì thu được 0,72*g* nước. Xác định hàm lượng phần trăm của kim loại trong hỗn hợp.

Trả lời : 25%.

34. Cần bao nhiêu gam natri hiđroxit để chuyển hóa 25*g* đồng sunfat thành đồng hiđroxit ?

Trả lời : 12,5*g*.

35. Khi cho axit clohiđric tương tác với 13*g* hỗn hợp magiê và cacbonat của nó, thu được một hỗn hợp khí có thể tích là 7,47*l* ở điều kiện chuẩn. Sau khi đốt hỗn hợp khí ngưng

tụ hơi nước, thì cũng ở các điều kiện đó thể tích của nó giảm xuống còn 1,87*l*. Tính hàm lượng phần trăm của magie trong hỗn hợp.

Trả lời : 46%.

36. Trộn dung dịch chứa 5,1*g* natri clorua với dung dịch chứa cùng lượng như thế bạc nitrat. Tìm lượng bạc clorua được tạo thành sau khi phản ứng.

Trả lời : 4,3*g*.

37. Người ta chế hóa hỗn hợp silic và magie với kiềm để tách riêng chúng. Hiđro thoát ra chiếm thể tích là 8,96*l* ở điều kiện chuẩn. Khi chế hoá cùng một lượng hỗn hợp như thế với axit, thì thoát ra 2,8*l* hiđro ở điều kiện chuẩn. Xác định khối lượng và thành phần phần trăm của hỗn hợp ban đầu.

Trả lời : 8,6*g* ; 65,1% Si và 34,9% Mg.

CHƯƠNG VI
DUNG DỊCH

§47. NƯỚC

Sự phổ biến trong thiên nhiên

Nước là chất phổ biến nhất và bất thường nhất trên trái đất. Nước bao phủ khoảng 3/4 toàn bộ bề mặt trái đất. Biển và đại dương chứa 98% toàn bộ lượng nước. Nước biển chứa nhiều muối, không thuận lợi cho việc tưới, uống và các mục đích khác. Trữ lượng nước ngọt cần cho sự sống và cho các nhu cầu kĩ thuật chỉ chiếm 2% toàn bộ lượng nước.

Nước có lượng lớn trong cơ thể của mỗi sinh vật sống. Chẳng hạn, cơ thể người gồm khoảng 70% nước, trong máu người khoảng 80%, trong các bắp thịt 35%, trong xương 25%. Trong cơ thể cá chiếm đến 80%, trong các sinh vật lưỡng cư chứa đến 60%, trong rau chứa 60 - 80% nước.

Thiếu nước thì không một sinh vật nào có thể sống được. Nếu cơ thể người mất 12% nước so với toàn bộ cơ thể, thì sẽ chết. Thực vật cũng cần những lượng lớn nước. Chẳng hạn, một cây lớn về mùa hè hút từ đất và bay hơi 50 - 60 xô nước trong một ngày đêm.

Thành phần của nước

Nước là khoáng vật vĩnh cửu. Lượng nước trong quả đất không bị thay đổi.

Nước là hợp chất rất bền. Khi đun nóng thì nước sôi, biến thành hơi, hơi này không bị phân hủy rõ rệt ngay cả ở nhiệt độ 1000°C. Khi làm lạnh thì hơi lại cho nước. Nếu trực tiếp hạ nhiệt độ của nước, thì tạo thành băng, khi tan băng lại cho nước. Vì vậy rất lâu nước được coi là đơn chất. Năm 1784 G.Cavenđixơ đã điều chế được nước bằng cách đốt cháy hỗn hợp hiđro và oxi :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Khi một mol oxi tương tác với hai mol hiđro, thì tạo thành hai mol nước. Sự cháy của hỗn hợp oxi và hiđro lấy với tỉ lệ thể tích 1 : 2 kèm theo tiếng nổ mạnh. Người ta gọi hỗn hợp đó là *khí nổ*.

Tính chất lí học của nước

Nước nguyên chất là chất lỏng trong suốt, không mùi, vị. Với một lớp mỏng nước không màu, còn với lớp dầy thì có màu lam nhạt. Nước là hợp chất duy nhất trên hành tinh mà ở điều

kiện nhiệt độ và áp suất của trái đất có thể tồn tại đồng thời ở ba trạng thái tập hợp : nước đá, nước lỏng và hơi nước.

Băng bao phủ vùng Bắc cực, vùng Grơn-lan và vùng Nam cực. Những tảng băng rộng hàng chục kilomet vuông nổi trên các biển ở đầu hai cực.

Những lượng lớn nước dưới dạng hơi đang chuyển rời trong khí quyển. Sự bay hơi nước xảy ra ở mọi nhiệt độ. Chẳng hạn, trong suốt mùa đông khoảng 30% tuyết bay hơi, trong giá lạnh quần áo vẫn khô được v.v..

Trong không khí luôn luôn có một lượng nào đó hơi nước tuỳ thuộc vào nhiệt độ, vào sự chuyển động của không khí, sự có mặt của những ao, hồ, sông ngòi và các yếu tố khác. Dưới đây là sự phụ thuộc của áp suất hơi nước vào nhiệt độ :

Nhiệt độ, ^{o}C :	0	10	20	30	50	75	100
Áp suất hơi nước, *mmHg* :	4,6	9,2	17,5	31,8	92,5	289,1	760,0

Áp suất đó của hơi nước tương ứng với áp suất riêng* của nó trong không khí hoặc trong một khí khác trong khoảng không gian kín bên trên nước. Lượng hơi nước ứng với áp suất đó ở một nhiệt độ xác định là lượng hơi nước cực đại, có nghĩa trong trường hợp này không khí bão hòa hơi nước. Thông thường hàm lượng của hơi nước trong không khí nhỏ hơn và vào khoảng từ 30 đến 90% lượng hơi nước cực đại có được. Con số tương ứng xác định độ ẩm tương đối của không khí ở một nhiệt độ đã cho, đó là lượng hơi ẩm biểu diễn bằng phần trăm đối với giá trị cực đại, nghĩa là đối với trạng thái bão hòa. Khi làm lạnh không khí thì độ ẩm tương đối của nó tăng, đồng thời có thể xảy ra sự bão hòa hơi nước, rồi sau đó hơi nước dư bắt đầu thoát ra dưới dạng tuyết.

---

* Áp suất riêng là áp suất mà hơi nước tạo nên, nếu giả thiết một mình nó chiếm toàn bộ thể tích mà hỗn hợp khí chiếm được.

Nước có các tính chất vật lí bất thường, khác với tất cả các chất khác. Nước là hợp chất bất thường nhất trên trái đất, được coi là mẫu chuẩn về hằng số vật lí đối với tất cả các chất khác. Chẳng hạn, nhiệt độ tan của băng ở áp suất 760*mmHg* (áp suất này được gọi là áp suất chuẩn) được coi là điểm không, còn nhiệt độ sôi của nước cũng ở áp suất đó được thừa nhận là 100 độ của thang Xensiut. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của nước khác biệt một cách không bình thường so với nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của những hợp chất có thành phần và cấu trúc tương tự của lưu huỳnh (H_2S), selen (H_2Se) và telu (H_2Te), là những nguyên tố nằm cùng nhóm với oxi, cũng như khác với các hợp chất hiđro khác của các phi kim. Các chất với thành phần và cấu trúc tương tự có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi càng nhỏ, khi khối lượng phân tử của chúng càng nhỏ. Quy luật này được tuân theo đối với hiđro telurua, hiđro selenua và hiđro sunfua :

	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
Khối lượng phân tử :	129	80	34	18
Nhiệt độ sôi, ^oC :	−4	−42	−61	100
Nhiệt độ nóng chảy, ^oC:	−51	−64	−82	0

Khi giảm khối lượng phân tử từ H_2Te đến H_2S, thì nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của các chất giảm xuống một cách hợp quy luật. Khác với quy luật đang được khảo sát, nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của nước là chất có khối lượng phân tử nhỏ nhất lại tăng lên rất đột ngột. So với H_2S, nước có khối lượng phân tử nhỏ hơn gần hai lần, còn nhiệt độ sôi của nước so với H_2S tăng lên 161^oC, nhiệt độ nóng chảy tăng lên 82^oC. Ngay cả so với hiđro telurua nặng nhất, có khối lượng phân tử lớn hơn khối lượng phân tử của nước 8 lần, nhiệt độ sôi của nước cũng cao hơn 104^oC, còn nhiệt độ nóng chảy cao hơn 51^oC.

Nước có nhiệt dung lớn nhất so với các chất lỏng và chất rắn khác. Nhiệt dung của nước được coi bằng đơn vị. Nhiệt

dung của rượu bằng 0,3, cát 0,2, sắt 0,1, platin 0,03 nhiệt dung của nước. Nếu đốt nóng những lượng bằng nhau của các chất đó, thì nước hấp thụ nhiệt lớn hơn 5 lần so với cát, 10 và 33 lần so với sắt và platin, và giữ lượng nhiệt đó cũng lâu hơn từng ấy lần. Biển, đại dương, sông, ngòi, hồ, ao mùa hè hấp thụ một lượng lớn năng lượng mặt trời, mùa đông lại toả lượng nhiệt đó cho không gian xung quanh, điều hòa khí hậu của quả đất. Để làm bay hơi nước cần khoảng 20% năng lượng mặt trời mà quả đất thu nhận được.

Nước có ẩn nhiệt hóa hơi và nhiệt nóng chảy rất lớn, có sức căng bề mặt lớn, độ thẩm điện môi cao và có những tính chất bất thường khác. Ở nhiệt độ thấp, khối lượng riêng của nước thay đổi thất thường. Khi chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn, đa số các chất đã biết đều bị giảm thể tích, khi đó khối lượng riêng của chúng tăng lên. Nước là ngoại lệ, khi chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn khối lượng riêng của nó giảm xuống. Khối lượng riêng của nước đá bằng 0,92g/cm^3. Nước có khối lượng riêng lớn nhất, bằng $1g/cm^3$ ở nhiệt độ 4°C. Sự thay đổi bất thường khối lượng riêng của nước có ý nghĩa quyết định đối với việc duy trì sự sống trong thủy quyển ở nhiệt độ thấp hơn 0°C : băng nằm trên bề mặt, làm cho nước không bị đông rắn hoàn toàn.

Các tính chất bất thường của hợp chất lạ lùng và hình như rất phức tạp này được giải thích bằng những đặc điểm về cấu trúc của các phân tử nước. Trong thành phần của phân tử nước (H_2O) có hai nguyên tử hiđro và một nguyên tử oxi. Nếu chú ý đến những đồng vị đã biết của hiđro và oxi, thì ứng với công thức trên có đến 36 dạng nước, trong số đó các đồng vị bền của hiđro và oxi thường hay gặp trong thiên nhiên : proti ($^1_1$H), đơteri ($^2_1$H) (D), $^{16}_8$O, $^{17}_8$O, $^{18}_8$O, đã bao gồm 9 dạng. Nước tinh khiết hóa học gồm chủ yếu (99,7%) proti và oxi $^{16}_8$O, với khối lượng phân tử bằng 18. Chỉ ở trạng thái hơi khối

lượng phân tử của nước mới bằng 18. Khối lượng phân tử của nước lỏng lớn hơn của hơi nước, điều đó chứng tỏ trong nước có mặt những tập hợp phân tử phức tạp : những phân tử đime, trime và những phân tử phức tạp hơn. Cân bằng sau đây đúng với nước :

$$xH_2O \rightleftharpoons (H_2O)_x.$$

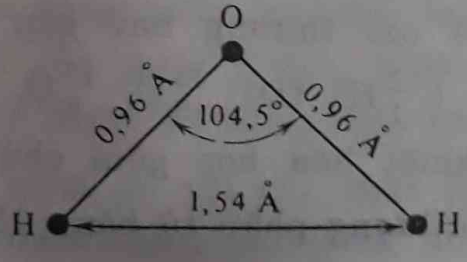
Cấu trúc của phân tử nước

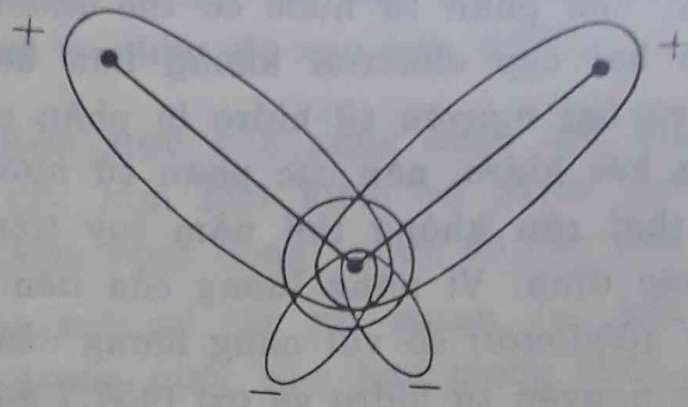
Sự liên hợp các phân tử nước xảy ra do sự hình thành liên kết hiđro giữa các phân tử nước. Khả năng hình thành liên kết hiđro được gây ra bởi cấu trúc của phân tử nước, nghĩa là bởi cấu trúc và kích thước của các nguyên tử hiđro và oxi.

Oxi nằm ở nhóm sáu của hệ thống tuần hoàn Đ.I.Menđeleep. Số thứ tự của nó bằng tám. Ở mức năng lượng ngoài nguyên tử oxi có sáu electron, trong số đó có bốn electron cặp đôi :

$$^{16}_{8}O \quad 1s^2 \quad \underset{\downarrow\uparrow}{2s} \quad \underset{\uparrow}{2p_x} \quad \underset{\uparrow\downarrow}{2p_y} \quad \underset{\uparrow}{2p_z}.$$

Hai electron độc thân ở hai obitan nguyên tử 2*p* của nguyên tử oxi tạo thành hai liên kết σ cộng hóa trị phân cực với hai obitan nguyên tử 1s của hai nguyên tử hiđro. Liên kết cộng hóa trị có tính định hướng trong không gian và xuất hiện theo hướng che phủ cực đại các đám mây electron. Vì các obitan nguyên tử *p* định hướng thẳng góc với nhau trong không gian dọc các trục tọa độ, nên cũng giống như các phân tử H_2S, H_2Se, H_2Te, phân tử H_2O có cấu tạo góc. Các hạt nhân của các nguyên tử hiđro và oxi trong phân tử nước tạo thành tam giác cân, ở đỉnh là hạt nhân của nguyên tử oxi, còn ở đáy là các hạt nhân nhỏ hiđro :

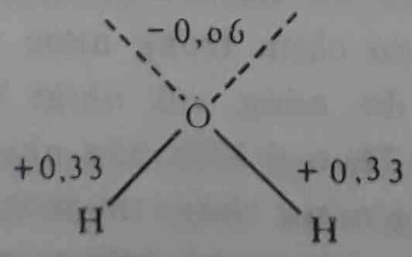




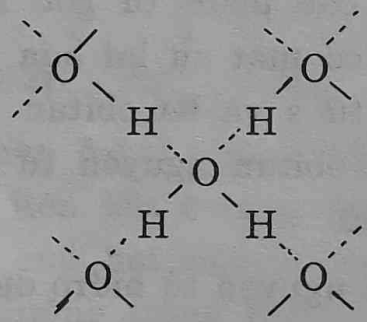
Hình 30. Cấu trúc đám mây electron của phân tử nước.

Chiều dài của mỗi liên kết O – H bằng 0,96 Å, còn khoảng cách giữa các hạt nhân hiđro là 1,54 Å. Góc giữa các liên kết HOH gần với góc tứ diện và bằng 104,5°, khác với góc 90° giữa các liên kết trong các phân tử góc H_2S, H_2Se và H_2Te. Đại lượng góc chứng tỏ có mặt sự lai hóa sp^3 trong nguyên tử oxi (một obitan nguyên tử *s* và ba obitan nguyên tử *p* bị biến đổi). Sơ đồ che phủ các obitan nguyên tử trong phân tử nước được trình bày ở hình 30.

Mật độ electron từ hai nguyên tử hiđro dịch chuyển về nguyên tử oxi âm điện hơn, do đó các nguyên tử hiđro có điện tích hiệu dụng dương. Hai cặp electron tự do của nguyên tử oxi một phần chưa được bù trừ. Do đó, phân tử nước có hai cực điện tích điện dương và hai cực tích điện âm :



Các nguyên tử hiđro phân cực dương có thể xâm nhập vào lớp vỏ electron của nguyên tử bị phân cực âm tương đối nhỏ là oxi. Như vậy, mỗi phân tử nước có thể tạo thành bốn liên kết hiđro - do hai cặp electron không liên kết (tự do) của nguyên tử oxi và hai nguyên tử hiđro bị phân cực. Vì vậy, do có mặt các liên kết hiđro, nên các phân tử nước ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn không thể nằm tuỳ tiện, mà tạo nên một cấu trúc xác định. Vì năng lượng của liên kết hiđro nhỏ hơn nhiều (8 - 40*kJ/mol*) so với năng lượng của liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử hiđro và oxi (457,7 *kJ/mol*), nên khi thay đổi nhiệt độ và áp suất thì nó có thể bị phá huỷ và tạo thành các liên kết hiđro mới. Nguyên tử oxi của mỗi phân tử nước ở trạng thái rắn tạo thành bốn liên kết : hai liên kết hóa trị với sự tham gia của hai electron độc thân và hai liên kết hiđro do hai cặp electron tự do :



Ngoài ra, mỗi phân tử nước còn tạo thành hai liên kết hiđro với sự tham gia của hai nguyên tử hiđro.

Cấu trúc này của nước đá nhẹ thông thường có thể bị biến đổi tùy theo áp suất và nhiệt độ. Hiện nay người ta biết được bảy dạng nước đá. Có nước đá chìm trong nước với khối lượng riêng 2,32 g/cm^3, và nước đá nóng với nhiệt độ nóng chảy + 76°C, có thể gây ra bỏng. Theo ý kiến của nhiều nhà nghiên cứu, khi nước đá bình thường nóng chảy, thì một phần các liên kết hiđro bị đứt ra. Khi đó những chỗ trống trong phần cấu trúc xốp giống nước đá của các liên hợp nước sẽ được điền đầy, do đó làm tăng khối lượng riêng của nước khi tăng nhiệt độ

đến 4°C. Cao hơn nhiệt độ 4°C, khi sự chuyển động nhiệt tăng thì các liên kết hiđro sẽ bị yếu đi và đứt ra, nên khối lượng riêng của nước giảm xuống. Sự biến đổi cấu trúc của nước cũng được khảo sát cả ở nhiệt độ cao hơn 27°C.

Hoạt tính hóa học của nước được thể hiện ở phản ứng tương tác với các kim loại kiềm và kiềm thổ, các oxit của chúng, các phi kim hoạt động và đa số các oxit axit.

Nước là dung môi có cực rất mạnh, lực hút giữa các điện tích ngược dấu trong nước nhỏ hơn trong chân không 81 lần.

Nước là chất lỏng sinh học chủ yếu và là dung môi khá trơ của nhiều chất hữu cơ và vô cơ. Tính chất này của nước rất quan trọng đối với tất cả các sinh vật sống tiếp nhận chất dinh dưỡng dưới dạng ít bị biến đổi. Ngay cả với lượng rất nhỏ nước cũng có hoạt tính xúc tác to lớn. Tất cả các chất của vỏ quả đất đều chứa nước tan hoặc nước hấp thụ, ngay cả nếu trong thành phần của chúng không có nước liên kết hóa học. Khi không có mặt hơi ẩm, hiđro không phản ứng với clo, axit sunfuric thậm chí không tác dụng với kim loại kiềm, khi nổ không nổ ngay cả ở nhiệt độ cao, tất cả các chất lỏng hữu cơ và vô cơ đều có nhiệt độ nóng chảy lớn hơn và đều có các hằng số khác. Chẳng hạn, nhiệt độ sôi của benzen tăng lên 26°C, của rượu etylic tăng lên 60°C, của thuỷ ngân tăng lên gần 100°C.

Nước được sử dụng rộng rãi, trong kĩ thuật, làm dung môi và là thuốc thử đối với các quá trình hóa học khác nhau, được sử dụng để làm lạnh và nhiều mục đích khác.

Nước nặng

Nước thường có 0,02% tạp chất là *nước nặng* D_2O. Do sự khác nhau giữa khối lượng nguyên tử của đơteri và proti, nên các hằng số của nước nặng và nước thường khác với nhau. Nhiệt độ nóng chảy của nước nặng là 3,8°C, nhiệt độ sôi là 101,4°C, nhiệt độ có khối lượng riêng cực đại là 11,6°C.

Ngoài ra, trong thiên nhiên còn tạo thành một lượng không đáng kể nước *siêu nặng*, trong thành phần của nó có triti, T_2O, với khối lượng phân tử là 22.

§48. CÁC HỆ PHÂN TÁN

Hệ trong đó một chất dưới dạng các hạt rất nhỏ phân bố trong một chất khác được gọi là *hệ phân tán*. Các trạng thái tập hợp của chất được phân bố và của môi trường, cũng như kích thước của các hạt quyết định tính chất của hệ phân tán. Đối với hóa học quan trọng nhất là những hệ phân tán trong đó môi trường là chất lỏng. Nếu các hạt được phân bố có kích thước lớn hơn phân tử rất nhiều, thì hệ phân tán ở một mức độ nào đó sẽ không bền và dần dần trở nên không đồng nhất ; tùy thuộc vào khối lượng riêng của mình, mà chất được phân bố nổi lên hoặc láng xuống thành kết tủa. Ở những điều kiện như nhau khác điều này xảy ra càng nhanh, khi hệ càng là hệ phân tán thô hơn.

Hệ phân tán chứa những hạt lớn (lớn hơn 100mμ) được gọi là *hệ lơ lửng*. Tùy thuộc vào trạng thái tập hợp của chất được phân tán, những hệ đó được chia ra thành hệ *huyền phù* và hệ *nhũ tương*. Hệ phân tán trong đó các chất rắn phân bố trong chất lỏng được gọi là *hệ huyền phù*. Nếu trong một chất lỏng phân bố những giọt rất nhỏ của một chất lỏng khác, thì hệ như thế được gọi là *nhũ tương*.

Nếu trong hệ phân tán chất được phân bố nằm dưới dạng các phân tử hoặc ion riêng biệt, thì hệ như thế sẽ rất bền, nó tồn tại bao lâu tùy ý và được gọi là *dung dịch thực* (dung dịch phân tử hoặc dung dịch ion). Kích thước các hạt của dung dịch phân tử nhỏ hơn 1mμ.

Hệ phân tán chứa các hạt có kích thước từ 1 đến 100mμ được gọi là *dung dịch keo*.

Các hạt của đa số các hệ lơ lửng có thể nhìn thấy được dưới kính hiển vi. Chỉ có thể nhìn thấy các hạt của dung dịch keo dưới kính siêu hiển vi. Giữa các hệ đang xét không có ranh giới rõ rệt, việc phân chia như trên chỉ là quy ước.

Có những hệ phân tán phức tạp, ví dụ sữa. Nó chứa đường lactozơ tan trong nước, cùng với cazein và chất béo phân tán trong dung dịch đó. Để lây chất béo sẽ nổi lên dưới váng sữa ; cazein tách ra dưới dạng sữa đông khi để chua sữa.

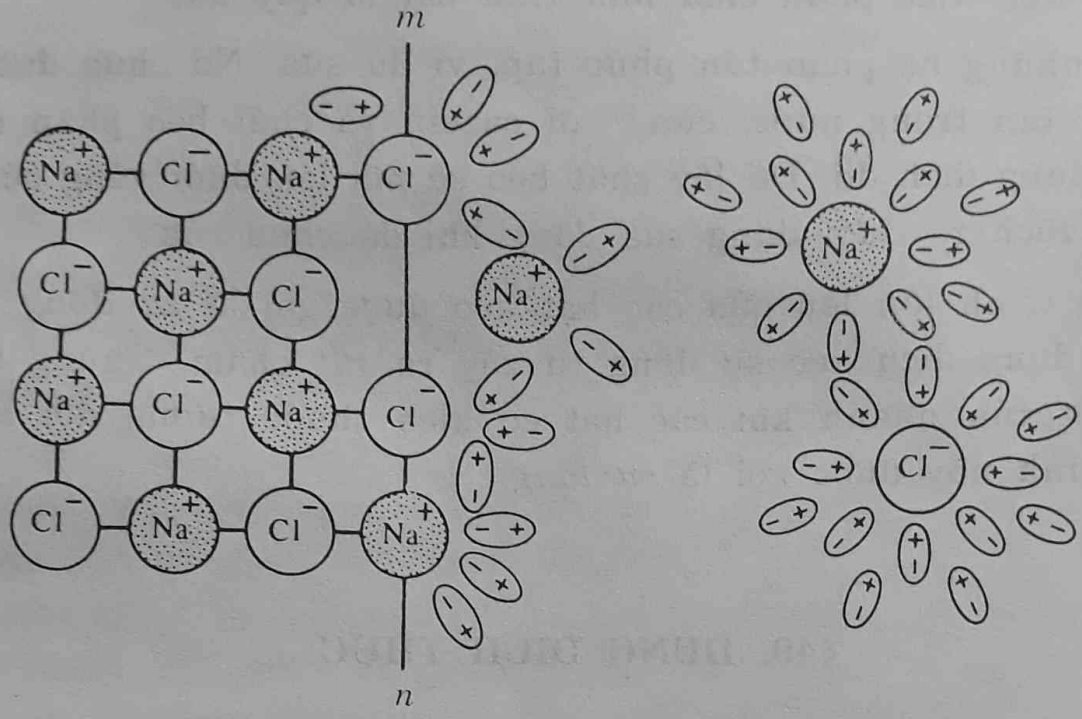
Quá trình lớn lên của các hạt keo được gọi là *sự đông tụ*. Trong dung dịch keo sự đông tụ xảy ra rất chậm. Chúng bắt đầu kết tủa nhanh khi các hạt có kích thước tương đối lớn. Quá trình này được gọi là *sự lắng*.

§49. DUNG DỊCH THỰC

Khi tiếp xúc với nước, nhiều chất khí, lỏng và rắn tan được trong nó. Chẳng hạn, đường và muối ăn dễ tan trong nước ; khí cacbonic, amoniac và nhiều chất khác khi tiếp xúc với nước sẽ chuyển vào dung dịch và mất đi trạng thái tập hợp cũ của mình. Có thể tách chất tan khỏi dung dịch bằng cách này hay cách khác. Nếu cô bay hơi dung dịch muối ăn, thì còn lại natriclorua dưới dạng tinh thể.

Khi hòa tan chất trong nước (hoặc trong một dung môi khác) thì tạo thành hệ đồng nhất (đồng thể). Như vậy *dung dịch là hệ đồng thể gồm hai hoặc một số lớn hơn cấu tử*. Dung dịch có thể là lỏng, rắn và khí. Ví dụ về dung dịch lỏng là dung dịch đường hoặc muối ăn trong nước, dung dịch rượu trong nước v.v.. các hợp kim : đồng thau – hợp kim đồng và kẽm, đồng thiếc – hợp kim đồng và thiếc v.v., là dung dịch rắn của kim loại này trong kim loại khác ; không khí và nói chung các hỗn hợp khí là dung dịch khí.

Khi hòa tan chất xảy ra hai quá trình : quá trình phá hủy cấu trúc của chất tan và quá trình tương tác của dung môi với các tiểu phân chất tan (h. 31).



Hình 31. Sơ đồ hòa tan natri clorua trong nước
(m – n là bề mặt tinh thể).

Cả hai quá trình này đều có liên quan với sự biến đổi năng lượng của hệ chất dung môi. Để phá hủy cấu trúc của chất tan cần tốn một năng lượng nhất định, còn khi dung môi tương tác với các tiểu phân chất tan thì nhiệt sẽ thoát ra. Tùy thuộc vào tỉ lệ các đại lượng hiệu ứng nhiệt đó, mà quá trình hòa tan chất có thể phát nhiệt hoặc thu nhiệt.

Nếu kí hiệu lượng nhiệt cần thiết để phá hủy cấu trúc của *1 mol* chất là Q_1, lượng nhiệt thoát ra khi dung môi tương tác với các tiểu phân của 1 *mol* chất là Q_2, thì nhiệt hòa tan 1 *mol* chất là

$$Q_{ht} = Q_2 - Q_1.$$

Nhiệt hòa tan của các chất khác nhau là khác nhau. Chẳng hạn, khi hòa tan natri clorua trong nước thì nhiệt độ thực tế

không bị biến đổi, khi hòa tan kali nitrat hoặc amoni nitrat, thì nhiệt độ giảm đột ngột, còn khi hòa tan kali hiđroxit hoặc axit sunfuric thì nhiệt độ tăng lên mạnh.

Trước đây có hai quan điểm về bản chất của dung dịch : lí học và hóa học. Theo quan điểm lí học dung dịch được coi là hỗn hợp cơ học, quan điểm hóa học coi dung dịch là hợp chất hóa học không bền của các tiểu phân chất tan và dung môi. Quan điểm hóa học được Đ.I.Menđeleep phát biểu năm 1887 sau hơn 40 năm nghiên cứu về dung dịch. Những quan niệm của Menđeleep hiện nay được mọi người thừa nhận.

Hợp chất được tạo thành do sự kết hợp dung môi với chất được gọi là *sonvat*, còn nếu dung môi là nước thì hợp chất đó được gọi là *hiđrat*. Ví dụ đồng sunfat $CuSO_4.5H_2O$ được gọi là hiđrat tinh thể. Nó có mầu xanh, khác với đồng sunfat khan có màu trắng.

§50. ĐỘ TAN CỦA CÁC CHẤT

Quá trình hòa tan các chất luôn luôn kèm theo sự khuếch tán, nghĩa là sự rời chuyển các phân tử từ dung dịch đặc hơn sang vùng có nồng độ thấp hơn. Nói cách khác, khi hòa tan thì chất được phân bố đều trong toàn bộ khối dung môi. Quá trình này xảy ra đến khi nồng độ của chất trong dung dịch đạt được một giá trị xác định, ở đó trạng thái cân bằng sau đây được thiết lập :

$$AB \rightleftharpoons AB$$

Pha rắn Dung dịch

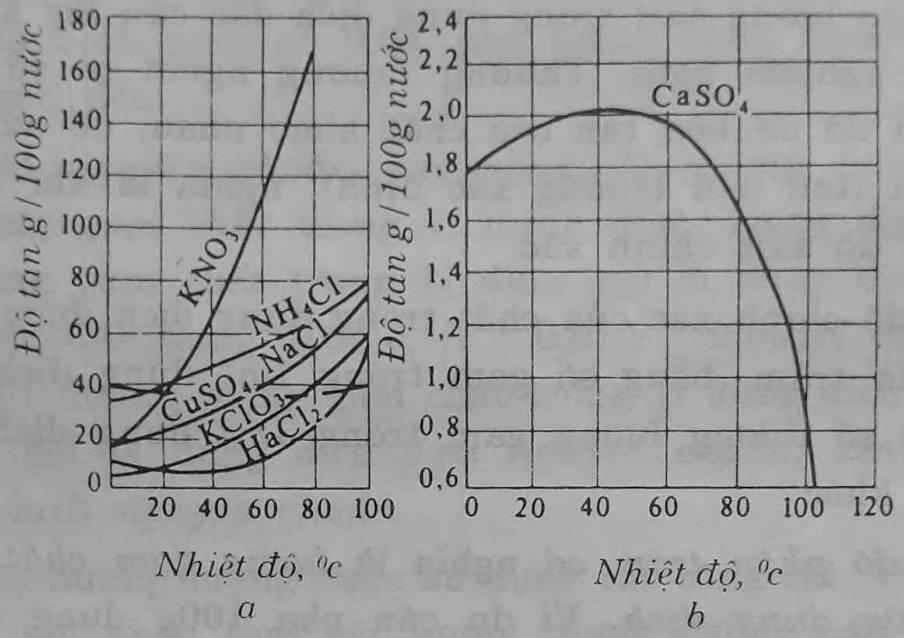
Như đã thấy, sự hòa tan là quá trình hai chiều : chất rắn chuyển vào dung dịch, các tiểu phân chất tan trong dung dịch chuyển vào pha rắn. Do đó, quá trình hòa tan là quá trình cân bằng. Khi nồng độ của dung dịch tăng, thì việc thiết lập cân

bằng sẽ bị chậm lại. Nếu lượng chất chuyển vào dung dịch trong một đơn vị thời gian bằng lượng chất đi vào pha rắn trong cùng thời gian đó, thì xảy ra sự bão hòa dung dịch ; dung dịch ứng với trạng thái này được gọi là dung dịch *bão hòa* ; ở một nhiệt độ đã cho nồng độ của dung dịch bão hòa là đại lượng không đổi. Khi nhiệt độ thay đổi, thì nồng độ của dung dịch bão hòa cũng thay đổi theo. Khi hạ nhiệt độ, ở những điều kiện nhất định dung dịch có thể giữ nguyên nồng độ của chất, nghĩa là nồng độ của dung dịch có thể cao hơn nồng độ trong dung dịch bão hòa ở cùng nhiệt độ. Dung dịch như thế được gọi là dung dịch *quá bão hòa.* Dung dịch bão hòa là hệ bền, nghĩa là ở một nhiệt độ nào dó dung dịch có thể tồn tại lâu bao nhiêu tùy ý mà nồng độ không bị biến đổi. Còn dung dịch quá bão hòa là hệ không bền. Chỉ cần khuấy trộn dung dịch đó hoặc thêm một tinh thể rất nhỏ chất tan (mầm kết tinh) vào, thì pha rắn sẽ bắt đầu tách ra. Quá trình này tiếp tục cho đến khi nồng độ của chất đạt được nồng độ của dung dịch bão hòa ở cùng nhiệt độ. Dung dịch chứa lượng chất nhỏ hơn lượng cần thiết để bão hòa được gọi là dung dịch *không bão hòa*. Nhiều chất tan rất yếu trong nước, hoặc như thường nói, chúng là những chất thực tế không tan.

Trên hình 32 đưa ra các đường cong biểu diễn sự phụ thuộc độ tan vào nhiệt độ của một số muối. Khi tăng nhiệt độ thì độ tan của các chất thường tăng lên (h.32.a.). Nhưng trong một số trường hợp nhiệt độ tăng sẽ làm giảm độ tan của chất (h.32, b).

Quá trình tách chất rắn ra khỏi dung dịch được gọi là sự *kết tinh*. Có thể tiến hành kết tinh chất bằng cách cô bay hơi dung môi hoặc bằng cách làm lạnh dung dịch bão hòa. Quá trình sau được gọi là *sự kết tinh lại*. Người ta sử dụng nó để tinh chế các chất. Để làm điều đó người ta pha chế dung dịch bão hòa ở nhiệt độ cao hơn, tách pha rắn ra, rồi sau đó làm lạnh dung dịch. Khi đó chất chính được tách ra ở trạng thái

rắn, còn các tạp chất không tạo thành dung dịch bão hòa sẽ ở lại trong chất lỏng. Đôi khi muốn tinh chế chất khỏi tạp chất một cách hoàn toàn hơn, người ta phải kết tinh lại nhiều lần.



Hình 32. Sự phụ thuộc độ tan của các chất vào nhiệt độ.

§51. CÁC CÁCH BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ CỦA DUNG DỊCH

Hàm lượng chất tan trong đơn vị thể tích hoặc trong đơn vị khối lượng dung dịch được gọi là nồng độ của dung dịch. Dung dịch có thể là đặc và loãng. Dung dịch chứa chất tan với lượng so sánh được với lượng dung môi được gọi là dung dịch *đặc*. Dung dịch chứa lượng chất tan nhỏ không so sánh được với lượng dung môi được gọi là dung dịch *loãng*. Giới hạn giữa các dung dịch đặc và loãng chỉ là quy ước.

Nồng độ của dung dịch axit trong nước thường được biểu diễn bằng tỉ số thể tích axit đặc và thể tích nước được lấy để pha chế dung dịch đó. Ví dụ axit sunfuric (1 : 4) được pha

bằng cách trộn một thể tích axit sunfuric với 4 thể tích nước, nghĩa là nếu cần pha 1*l* dung dịch đó, thì thêm từ từ 200*ml* axit sunfuric đặc vào 800ml nước. Nhưng trong trường hợp này nồng độ của dung dịch được biểu diễn không hoàn toàn chính xác, vì hàm lượng axit trong dung dịch đặc cần lấy không được xác định nghiêm ngặt. Thường thường người ta sử dụng các dung dịch đó để hòa tan các chất khác nhau, để axit hóa các dung dịch (tạo môi trường xác định), nghĩa là khi không cần đến nồng độ axit chính xác.

Nồng độ chính xác của chất trong dung dịch được biểu diễn bằng phần trăm, bằng số gam trong 1*ml* dung dịch, bằng số mol hoặc số đương lượng gam trong 1*ml* dung dịch và bằng các cách khác.

Nồng độ phần trăm có nghĩa là *lượng gam chất tan* chứa trong *100g dung dịch*. Ví dụ cần pha 100*g* dung dịch natri clorua 5%. Muốn vậy cần lấy 5*g* natri clorua hòa tan trong 95g nước.

Nồng độ mol có nghĩa là *số mol chất tan* chứa trong *1l dung dịch*. Dung dịch chứa *1mol* chất tan trong 1*l* được gọi là dung dịch 1*mol* (1M). Để pha dung dịch một mol cần lấy *1mol* chất, đem hòa tan hoàn toàn rồi đưa thể tích dung dịch đến 1*l*.

Nếu muốn pha 1*l* dung dịch natri clorua 1*M*, cần cân trên cân phân tích 58,5 g (khối lượng nguyên tử của natri bằng 23 của clo bằng 35,5) natri clorua, hòa tan trong nước chuyển dung dịch vào bình mức cỡ 1*l*, pha loãng bằng nước đến 1*l* rồi trộn đều. Dung dịch như thế được gọi là dung dịch *một mol*, hay để đơn giản gọi là dung dịch *mol* (1*M*).

Nếu muốn pha dung dịch 0,5M (nửa mol), thì lấy lượng cân muối nhỏ hơn hai lần, rồi tiến hành như đã mô tả ở trên. Dung dịch chứa 0,1 *mol* chất trong 1*l* dung dịch được gọi là dung dịch *deximol* (0,1M), dung dịch chứa 0,01 *mol* chất trong 1*l* dung dịch được gọi là dung dịch *xentimol* (0,01*M*), dung dịch

chứa 0,001 *mol* chất trong 1*l* dung dịch được gọi là dung dịch *milimol* (0,001M).

Muốn pha 0,5*l* dung dịch natri clorua *0,3M* cần cân 58,5.0,3.0,5 = 8,775*g* natri clorua, hòa tan trong nước, chuyển vào bình mức cỡ 0,5*l*, pha loãng bằng nước đến vạch mức rồi trộn đều.

Nồng độ nguyên chuẩn hay *nồng độ đương lượng* chỉ *số đương lượng gam chất* trong *1l dung dịch*. Dung dịch chứa 1 đương lượng gam chất trong 1*l* được gọi là dung dịch nguyên chuẩn (1*N*). Các dung dịch 0,1*N* ; 0,01*N* ; 0,001*N* (chứa 0,1 ; 0,01 ; 0,001 đương lượng gam chất trong 1*l* dung dịch và tương ứng được gọi là dung dịch *đexi nguyên chuẩn, xenti nguyên chuẩn* và *mili nguyên chuẩn*.

Nồng độ đương lượng được sử dụng rất rộng rãi. Vì các chất tương tác với nhau theo các lượng tương đương nên các dung dịch có nồng độ đương lượng bằng nhau sẽ phản ứng với những thể tích bằng nhau. Điều đó có ý nghĩa đặc biệt to lớn khi tiến hành phép phân tích hóa học nhờ những quá trình hóa học khác nhau, vì từ nồng độ của chất này dễ dàng có thể chuyển sang nồng độ của chất khác.

Muốn pha 0,5*l* dung dịch natri sunfat 0,2*N* cần tính đương lượng của natri sunfat $Đ_{Na_2SO_4} = \frac{M_{Na_2SO_4}}{2}$, cân trên cân phân tích $\frac{M_{Na_2SO_4}}{2} . 0,2 . 0,5 = \frac{142}{2} . 0,2 . 0,5 = 7,1g$ natri sunfat, hòa tan nó vào nước, chuyển vào bình mức cỡ 500*ml*, pha loãng bằng nước đến vạch mức rồi trộn đều. Dung dịch như thế chứa 0,2 đương lượng gam natri sunfat trong 1*l* dung dịch.

Nếu cần pha 5*l* dung dịch đồng sunfat 0,1N ; người ta cân*

---

* Đồng sunfat thường kết tinh với năm phân tử nước ($CuSO_4.5H_2O$). Điều này cần được chú ý khi tính lượng cân muối.

$\frac{M_{CuSO_4 . 5H_2O}}{2} . 0,1 . 5 = \frac{249,7}{2} . 0,1 . 5 = 62,4$ g đồng sunfat, hòa tan trong nước cất, chuyển vào bình mức cỡ 5*l*, pha loãng bằng nước đến vạch mức rồi trộn đều. Nếu không có bình mức cỡ trên, thì hòa tan lượng cân đồng sunfat trong nước, chuyển vào bình mức cỡ 1*l*, pha loãng bằng nước đến vạch mức rồi rót sang một bình có dung tích lớn hơn 5*l*. Sau đó dùng bình mức 1*l* đong vào bình này thêm 4 *lít* nước mỗi lần 1 lít, rồi trộn đều dung dịch.

Khi pha các dung dịch chính xác của những axit không thể cân được trên cân phân tích và hàm lượng của chúng chỉ biết được gần đúng, thì làm như sau. Đầu tiên pha dung dịch có nồng độ gần đúng, sau đó xác định chính xác hàm lượng chất tan nhờ các dung dịch pha đặc biệt có nồng độ đã biết trước.

Lượng chất tan tính bằng gam chứa trong 1*ml* dung dịch được gọi là *độ chuẩn* của dung dịch. Dung dịch có độ chuẩn đã biết được gọi là dung dịch chuẩn.

Giả thiết cần pha 1*l* dung dịch axit clohiđric 0,1*N* từ dung dịch đặc. Dựa vào sổ tay hóa học chúng ta biết được rằng axit clohiđric đặc với khối lượng riêng 1,19 chứa 37,5% hiđroclorua. Đầu tiên chúng ta tính xem cần lấy bao nhiêu gam hiđroclorua để pha 1*l* dung dịch 0,1N.

$$\frac{M_{HCl}}{1} . 0,1 . 1 = \frac{36,5}{1} . 0,1 . 1 = 3,65g$$

Từ tỉ lệ thức chúng ta tìm xem 3,65g hiđroclorua chứa trong bao nhiêu gam axit clohiđric đặc :

100g axit clohiđric chứa 37,5g HCl

xg – – 3,65g HCl

$$x = \frac{100 . 3,65}{37,5} = 9,73g$$

Cân axit clohiđric đặc trên cân phân tích không có ý nghĩa, vì hiđroclorua dễ bay hơi, bởi vậy người ta tính thể tích chiếm bởi 9,73g axit clohiđric đặc :

$$v = \frac{9,73}{1,19} = 8,2 ml.$$

Đo lượng axit này bằng ống đo hoặc cốc đo, chuyển nó sang bình, rồi pha loãng bằng nước đến 1*l*. Dung dịch thu được có nồng độ gần bằng 0,1N. Trong trường hợp này không cần thiết phải sử dụng bình mức, vì cần xác định độ chuẩn chính xác của dung dịch bằng cách khác.

Khi biết nồng độ đương lượng của dung dịch, dễ dàng có thể chuyển sang nồng độ của chất tính bằng gam, nghĩa là chuyển sang độ chuẩn. Nếu kí hiệu độ chuẩn của dung dịch là T, còn nồng độ đương lượng là N, thì

$$T = \frac{N \cdot Đ}{1000}$$

Đ là đương lượng.

Ví dụ độ chuẩn của axit clohiđric 0,1N là

$$T_{0,1N;\,HCl} = \frac{0,1 \cdot 36,5}{1000} = 0,00365 g/ml.$$

Khi chuẩn độ, nếu biểu diễn nồng độ của dung dịch bằng nồng độ đương lượng thì đặc biệt thuận lợi. Quá trình chuẩn độ là quá trình thêm dần dung dịch chuẩn, đồng thời đo thể tích của nó. Quá trình này được sử dụng rộng rãi trong phép phân tích thể tích, khi cần xác định lượng chất tương tác với một chất khác chứa trong dung dịch chuẩn. Khi đó nếu biết được thể tích của dung dịch có nồng độ chưa biết, thì dễ dàng tìm được nồng độ đó, vì tích số thể tích của dung dịch này với nồng độ của nó bằng tích số thể tích của dung dịch kia với nồng độ của nó ở cuối phép chuẩn độ, nghĩa là ở điểm tương đương, khi một lượng tương đương dung dịch này được thêm vào dung dịch kia, hoặc

$$v_{ch}.N_{ch} = v_x.N_x$$

từ đó

$$N = \frac{v_{ch} \cdot N_{ch}}{v_x}$$

v_{ch} là thể tích dung dịch chuẩn có nồng độ N_{ch} đã biết cần tiêu tốn cho phép chuẩn độ, còn v_x là thể tích cần lấy để chuẩn độ dung dịch có nồng độ chưa biết N_x.

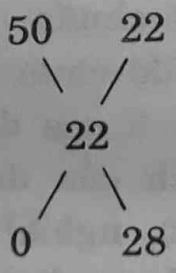
Chẳng hạn, nếu để xác định nồng độ của axit, cần lấy 20,0*ml* dung dịch kiềm chuẩn có nồng độ 0,1256*N* và để chuẩn độ dung dịch kiềm đó cần tiêu tốn 21,2*ml* dung dịch axit clohiđric, thì dễ dàng tìm được nồng độ của axit bằng cách đặt các dữ kiện đó vào phương trình trên :

$$N_{HCl} = \frac{20,0 \,.\, 0,1265}{21,2} = \frac{2,530}{21,2} = 0,1193$$

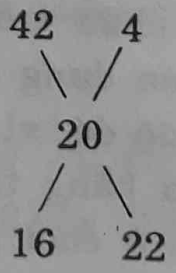
Như vậy, nồng độ 0,1193 của dung dịch thu được là nồng độ nguyên chuẩn.

Thường người ta cần pha dung dịch có nồng độ xác định bằng cách dùng dung môi pha loãng dung dịch đặc hơn, hoặc bằng cách trộn hai dung dịch : dung dịch có nồng độ cao và dung dịch có nồng độ thấp. Trong các trường hợp đó để tính tỉ lệ các thể tích người ta sử dụng *quy tắc trộn lẫn*.

Ví dụ cần pha dung dịch 22% của một chất từ dung dịch 50% cũng của chất đó bằng cách dùng nước để pha loãng. Tỉ lệ các cấu tử được tìm theo sơ đồ 1.



Sơ đồ 1



Sơ đồ 2

Từ sơ đồ trên thấy rằng trong trường hợp đầu, hiệu số các nồng độ của dung dịch đặc hơn (50%) và của dung dịch cần pha (22%) là 28, nói cách khác cần phải lấy 28 phần khối lượng dung dịch kém đặc hơn (trong trường hợp của chúng ta đó là nước). Hiệu số các nồng độ của chất trong nước (0%) và trong dung dịch cần pha (22%) bằng 22, nghĩa là cần lấy 22 phần khối lượng dung dịch đặc hơn (50%).

Muốn pha dung dịch 20% từ các dung dịch 42% và 16% chúng ta tìm hiệu số các nồng độ theo quy tắc trộn lẫn (sơ đồ 2) : thêm 22 phần khối lượng của dung dịch 16% vào 4 phần khối lượng của dung dịch 42%. Như vậy, về số các hiệu số nồng độ bằng các khối lượng dung dịch cần lấy để trộn lẫn.

§52. ĐỘ CỨNG CỦA NƯỚC VÀ PHƯƠNG PHÁP LOẠI TRỪ NÓ

Nước được sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật : làm dung môi và chất phản ứng trong sản xuất hóa học, để rửa các chất khác nhau, dùng trong các nồi hơi, để làm nguội các chất v.v. Với sự phát triển của kĩ thuật, lượng nước tiêu thụ tăng lên một cách nhanh chóng và hiện nay ở nhiều nước trên thế giới vấn đề nước cho kĩ thuật và cho đời sống đang là vấn đề nan giải.

Các tạp chất tan trong nước có ảnh hưởng to lớn đến các tính chất của nó. Chẳng hạn, nước biển và nước đại dương không dùng để tưới, để uống và không dùng cho các mục đích kĩ thuật, vì nước đó chứa một lượng lớn các muối. Nước ngọt ở sông, hồ và nước giếng phun cũng chứa các tạp chất, nhưng với lượng nhỏ hơn nhiều. Các tạp chất này rất cần cho sự sống của người, động vật và thực vật, nhưng thường rất có hại khi sử dụng nước trong kĩ thuật. Chẳng hạn, các muối mangan có mặt trong nước dù với lượng nhỏ cũng làm cho nước không dùng được cho việc sản xuất sợi hóa học, vì mangan bị oxi hóa

bởi oxi không khí và kết tủa dưới dạng đioxit, làm cho sợi có màu nâu. Đối với các nồi hơi các muối can xi, magie cũng như axit silisic là những tạp chất đặc biệt có hại. Ở nhiệt độ cao các tạp chất này tạo thành kết tủa cấn chặt trên thành nồi. Cấn dẫn nhiệt kém, vì vậy xảy ra sự quá nhiệt cục bộ trên thành nồi dẫn đến làm vỡ nồi. Các chất này cũng bị kết tủa ở thành trong của các ống ở những hệ thống làm lạnh bằng nước, do đó sự trao đổi nhiệt kém đi và làm hỏng hệ thống.

Sự có mặt của muối canxi và magie gây ra độ cứng của nước. Ở các điều kiện tự nhiên sự tạo thành các hiđrocacbonat xảy ra khi axit cacbonic tương tác với đá vôi và với đolomit theo các phản ứng :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2,$$

$$CaCO_3.MgCO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2.$$

Người ta phân biệt *độ cứng tạm thời và độ cứng vĩnh viễn*. Độ cứng tạm thời được gây ra bởi sự có mặt các canxi và magie hiđrocacbonat. Có thể loại trừ độ cứng này bằng cách đun sôi :

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O.$$

Khi đó sẽ tạo thành kết tủa, đó là muối canxi (hoặc magie) cacbonat khó tan, và hàm lượng can xi (hoặc magie) trong nước giảm đi, có nghĩa là độ cứng của nước giảm. Độ cứng tạm thời còn được gọi là *độ cứng cacbonat*.

Sự có mặt các sunfat và clorua của canxi và magie gây ra độ cứng vĩnh viễn của nước. Các muối này không bị kết tủa khi đun sôi, và để loại trừ chúng cần tiến hành sự tinh chế hóa học đặc biệt.

Người ta phân biệt *độ cứng canxi* của nước do có mặt các muối canxi và *độ cứng magie* do có mặt các muối magie. Độ cứng canxi và magie tổng cộng được gọi là *độ cứng chung*.

Ở các nước khác nhau độ cứng được biểu diễn theo những cách khác nhau. Hiện nay ở Liên Xô độ cứng của nước được

biểu diễn bằng số mili đương lượng gam trong 1 lít (mDg/l). Như vậy 20,04 *mg* canxi [Ca^{2+}] gây ra độ cứng canxi 1*mĐg/l*. 12,16*mg* magie [Mg^{2+}] gây ra độ cứng magie 1*mdg/l*. Độ cứng chung của nước thường được xác định theo công thức :

$$Đ.c.ch = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16},$$

[Ca^{2+}] và [Mg^{2+}] là hàm lượng tính bằng *mg* canxi và magie trong 1*l* nước. Hiện nay có những phương pháp cho phép xác định độ cứng chung của nước mà không cần xác định riêng độ cứng can xi và độ cứng magie ; khi đó người ta tìm tổng mili đương lượng gam canxi và magie trong 1 *l* nước.

Độ cứng của nước thiên nhiên phụ thuộc vào nguồn nước và thời gian trong năm. Vào mùa xuân độ cứng của nước giảm, còn về mùa đông thì tăng lên. Nước có độ cứng nhỏ hơn 4*mĐg/l* gọi là nước mềm, từ 4 đến 8*mĐg/l* là nước có độ cứng trung bình, từ 8 đến 12*mĐg/l* là nước rất cứng. Nước biển có độ cứng chung lớn hơn 65*mĐg/l*.

Muốn làm mềm nước (loại trừ độ cứng) người ta áp dụng hai phương pháp : kết tủa và trao đổi ion. Để kết tủa canxi và magie người ta sử dụng rộng rãi xôđa, vôi, natri photphat v.v... Vôi tương tác với các muối magie và kết tủa magie dưới dạng hiđroxit :

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 \downarrow + CaCl_2.$$

Xôđa tương tác với các muối canxi, tạo thành canxi cacbonat khó tan :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

Muốn loại trừ độ cứng tạm thời bằng phương pháp kết tủa người ta sử dụng các phương pháp vôi, xút và xôđa :

$$\left.\begin{aligned} Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 &= 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O, \\ Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 &= 2CaCO_3 \downarrow + Mg(OH)_2 + 2H_2O, \end{aligned}\right\}$$

Phương pháp vôi

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O,$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

Phương pháp xút

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaHCO_3,$$
$$Mg(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + 2NaHCO_3.$$

Phương pháp xôđa

Muốn loại trừ độ cứng vĩnh viễn người ta sử dụng các phương pháp xôđa và photphat :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4,$$
$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

Phương pháp xôđa

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + Na_2SO_4$$
$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 = Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 3Na_2SO_4.$$

Phương pháp photphat

Trong thời gian gần đây để tinh chế nước người ta sử dụng rộng rãi các *ionit*. Ionit là những chất không nóng chảy và không tan (hoặc ít tan), chúng trương có giới hạn trong nước và chứa trong cấu trúc của mình các nhóm chức mang tính axit và tính bazơ có khả năng trao đổi với ion của những chất tan trong nước. Thường ionit là poliaxit và polibazơ cao phân tử rắn, hoặc muối của chúng. Tùy thuộc vào tính chất của các nhóm chức, ionit có thể trao đổi với cation hoặc với anion. Ionit đầu được gọi là *cationit*, ionit thứ hai được gọi là *anionit*. Khi cho dung dịch muối đi qua cationit ở dạng H^+, thì ion hiđro sẽ được tách ra và ion kim loại sẽ được hấp thụ, còn khi cho dung dịch muối đi qua anionit ở dạng OH^-, thì anion sẽ được hấp thụ và nhóm hiđroxit sẽ chuyển vào dung dịch.

Trong trường hợp cần tinh chế nước bằng ionit người ta còn sử dụng cationit ở dạng natri. Khi cho nước đi qua cationit đó, thì canxi và magie trao đổi với natri và chúng sẽ được tách khỏi nước. Người ta còn cho nước liên tiếp đi qua cationit ở

dạng H^+ (HCt) rồi qua anionit ở dạng OH^- ($AnOH$). Khi nước đi qua cationit ở dạng H^+ thì các ion canxi và magie trao đổi với các ion hiđro, và nước sẽ trở nên axit :

$$CaSO_4 + 2HCt \rightleftharpoons Ca(Ct)_2 + H_2SO_4.$$

Không thể sử dụng nước này vào các mục đích kĩ thuật, vì nó sẽ hòa tan các đường ống, phá huỷ các thiết bị v.v. Vì vậy cần cho nước này đi qua anionit ở dạng OH^- :

$$H_2SO_4 + 2AnOH \rightleftharpoons (An)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Sau khi tinh chế liên tiếp như vậy nước sẽ trung tính và thực tế không còn chứa muối, có thể sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật. Nếu tinh chế bằng ionit thì còn đuổi được tất cả các muối khác, nên có thể sử dụng nước đó vào các mục đích khác nhau.

§53. THUYẾT ĐIỆN LI

Các chất được chia ra thành chất điện li (axit, bazơ, muối), và các chất không điện li (rượu, ete, hiđratcacbon v.v...). Đặc điểm của các chất điện li là dung dịch hoặc thể nóng chảy của chúng vẫn dẫn điện được. Dung dịch hoặc thể nóng chảy của chất không điện li không dẫn điện được.

Ngay ở trạng thái rắn, nhiều chất có cấu trúc ion (natri clorua và một số muối khác). Nhưng ở trạng thái rắn các ion liên kết bền với nhau, vì chúng có điện tích ngược dấu và khó chuyển động tự do. Nếu chuyển chất rắn sang thể nóng chảy thì các ion sẽ tự do chuyển động hơn, chuyển động này được thể hiện một cách đặc biệt khi chuyển chất vào dung dịch. Trong dung dịch dưới ảnh hưởng của các phân tử nước có cực, các chất điện li phân li ra thành các ion tích điện dương và các ion tích điện âm. Nếu cho dòng điện đi qua dung dịch đó, thì tiểu phân tích điện dương đi về catôt (điện cực tích điện âm), còn tiểu phân tích điện âm đi về anốt (điện cực tích điện

dương). Vì vậy ion tích điện dương được gọi là *cation*, còn ion tích điện âm được gọi là *anion*.

Trước năm 1887 thịnh hành thuyết Grotguxơ, theo thuyết này chất chỉ phân li ra thành các ion dưới ảnh hưởng của dòng điện. Nhà hóa học Thụy điển X. Areniuyt đã tiến hành nghiên cứu sự phụ thuộc độ dẫn điện vào nồng độ axit và xác nhận rằng axit trong dung dịch phân li thành các ion cả khi không có dòng điện. Ông đưa ra thuyết điện li (ion hóa) và thuyết này được mọi người thừa nhận. Thực chất của thuyết này là như sau :

1. Khi hòa tan trong nước, chất điện li phân li thành các tiểu phân tích điện dương và âm (các ion) ;

2. Dưới tác dụng của dòng điện ion tích điện dương chuyển về catôt ; còn ion tích điện âm chuyển về anôt ;

3. Không phải mọi chất điện li phân li thành ion với mức độ như nhau. Độ phân li phụ thuộc vào bản chất của chất điện li, nồng độ của nó, tính chất của dung môi và nhiệt độ.

Theo thuyết hóa học về dung dịch của Đ.I.Menđeleep thì thuyết điện li được giải thích một cách dễ dàng. Nhà hóa học Nga nổi tiếng I.A.Cablucop đã chỉ rõ điều đó.

Sự điện li là quá trình phân li chất điện li thành các ion dưới tác dụng của các phân tử dung môi có cực. Trong dung dịch nước có các ion được *hiđrat* hóa, trong dung dịch không phải nước của các dung môi có cực có các ion được *sonvat hóa*. Đó là bằng chứng để nói rằng sự hiđrat hóa hoặc sự sonvat hóa các ion là nguyên nhân chính của sự phân li chất thành ion. Quá trình phân li thành ion - quá trình điện li, là quá trình thuận nghịch. Vậy khi viết phương trình phản ứng phân li cần dùng dấu ($\rightleftharpoons$) :

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}.$$

Khi viết phương trình phản ứng phân li, ở vế phải phương trình ghi lượng ion tích điện âm và lượng ion tích điện dương

được tạo thành (chữ số đặt trước ion) và chỉ rõ điện tích của ion. Đại lượng và dấu của điện tích ion được ghi bằng các chỉ số ở bên trên ion, đồng thời dấu của điện tích ion đặt sau chữ số xác định đại lượng điện tích (*). Ví dụ chúng ta viết phương trình phân li natri orthophotphat :

$$Na_3PO_4 \rightleftharpoons 3Na^+ + PO_4^{3-}.$$

Mỗi phân tử natri orthophotphat phân li thành bốn ion : ba ion dương natri và một ion âm photphat. Có thể biểu diễn sự phân li nhôm sunfat bằng phương trình :

$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}.$$

Mỗi phân tử nhôm sunfat phân li thành năm ion : hai ion dương nhôm và ba ion âm sunfat. Khi đó tổng các điện tích dương và âm sẽ bằng không.

Các chất điện li được chia ra thành chất điện li mạnh và chất điện li yếu. Trong dung dịch nước chất điện li mạnh thực tế phân li hoàn toàn thành các ion, còn chất điện li yếu chỉ phân li một phần.

Thuộc về chất điện li mạnh có : tất cả các muối, trừ một số muối phức : hiđroxit của các kim loại kiềm và kiềm thổ ; các axit : clohiđric, sunfuric, nitric, bromhiđric iothiđric, cloric.

Thuộc về chất điện li yếu có : các axit hữu cơ ; nhiều axit vô cơ (H_2S, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SiO_3, HNO_2, HClO v.v...) ; tất cả các hiđroxit kim loại, trừ hiđroxit kim loại kiềm và kiềm thổ (ngoại lệ là TlOH), và amoni hiđroxit.

Tùy thuộc vào đặc điểm của các ion được tạo thành, người ta chia các chất điện li ra thành ba kiểu : axit, bazơ, muối.

(*) Nếu điện tích bằng đơn vị, thì không cần viết chữ số trước dấu điện tích.

Axit

Trong thành phần của mỗi axit có các ion hiđro. Khi một axit bất kì phân li thì trong dung dịch chỉ tạo thành cation là ion hiđro tích điện dương và các anion khác nhau :

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-,$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-,$$

$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-,$$

Sự phân li của axit nhiều lần axit xẩy ra theo nấc :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-,$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}.$$

Từ các phương trình phân li trên của các axit, thấy rằng độ axit của môi trường được quyết định bởi sự có mặt các ion hiđro H^+.

Tất cả các axit đều tương tác với bazơ, tạo thành muối.

Bazơ

Bazơ là chất điện li, khi phân li trong dung dịch chỉ tạo thành anion là ion hiđroxyl và các cation khác nhau :

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-,$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

Giống như các axit nhiều lần axit, các bazơ nhiều lần bazơ cũng phân li theo nấc :

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + OH^-,$$

$$Fe(OH)_2^+ \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + OH^-,$$

$$Fe(OH)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{+3} + OH^-.$$

Từ các phương trình thấy rằng độ kiềm của môi trường được quyết định bởi sự có mặt của các ion OH^-.

Tất cả các bazơ đều tương tác với axit và oxit axit tạo thành muối.

Hiđroxit lưỡng tính

Thuộc về hiđroxit lưỡng tính có $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ và một số hiđroxit khác. Tùy thuộc vào các điều kiện, chúng có thể tương tác với axit cũng như với bazơ. Điều đó là do trong hiđroxit lưỡng tính các liên kết M–O và O–H có độ bền gần nhau. Vì vậy các hiđroxit lưỡng tính có thể phân li theo kiểu bazơ và theo kiểu axit.

$$\begin{array}{c} Zn(OH)_2 \text{ (kết tủa)} \\ \uparrow\downarrow \\ \underbrace{2H^+ + ZnO_2^{2-}}_{\text{theo kiểu axit}} \rightleftharpoons H_2ZnO_2 \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons \underbrace{Zn^{2+} + 2OH^-}_{\text{theo kiểu bazơ}} \\ \underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{\text{Dung dịch}} \end{array}$$

hoặc

$$\begin{array}{c} Al(OH)_3 \text{ (kết tủa)} \\ \uparrow\downarrow \\ \underbrace{3H^+ + AlO_3^{3-}}_{\text{theo kiểu axit}} \rightleftharpoons H_3AlO_3 \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons \underbrace{Al^{3+} + 3OH^-}_{\text{theo kiểu bazơ}} \\ \underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{\text{Dung dịch}} \end{array}$$

Muối có muối trung tính (NaI, K_2SO_3, $AlCl_3$), muối axit ($NaHCO_3$, $Mg(HSO_4)_2$, Na_2HPO_4), muối bazơ (Co(OH)Cl, $Cu_2(OH)_2CO_3$. Muối trung tính là chất điện li mạnh, thực tế phân li hoàn toàn thành các ion :

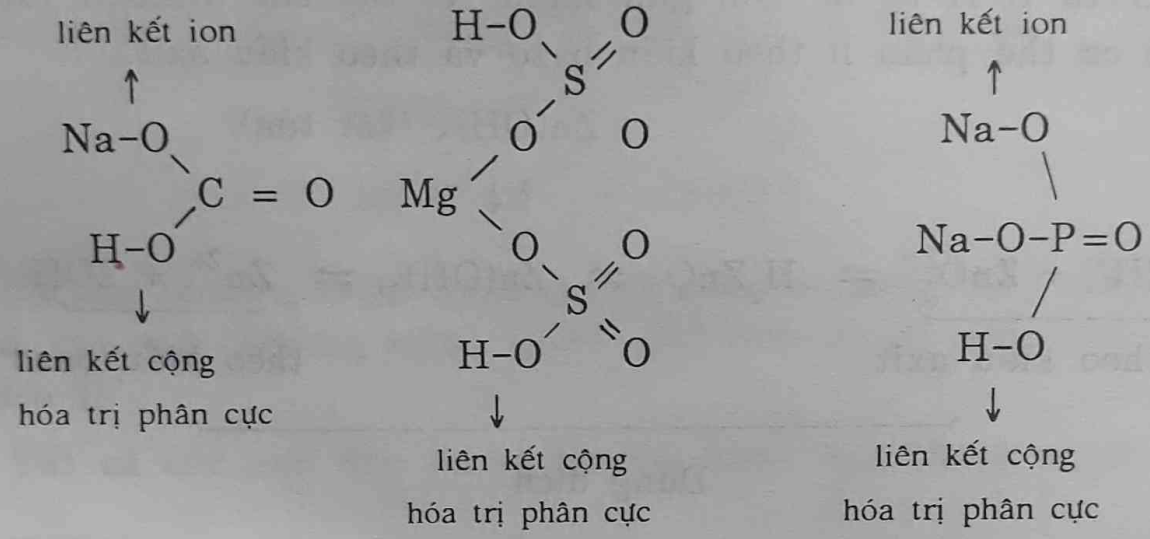
$$NaI \rightleftharpoons Na^+ + I^-,$$

$$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-},$$

$$AlCl_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3Cl^-.$$

Muối axit thường tan tốt hơn muối trung tính tương ứng. Trong thành phần của muối axit nhất thiết phải có các nguyên tử hiđro. Axit nhiều lần axit (H_2SO_4, H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4 v.v..) tạo thành muối axit.

Trong muối axit có các kiểu liên kết ion và phân cực, điều này được thấy rõ từ các công thức cấu trúc của $NaHCO_3$, $Mg(HSO_4)_2$, Na_2HPO_4 :



Vì vậy sự phân li của muối axit xảy ra theo nấc : nấc đầu phân li hoàn toàn do xảy ra sự đứt liên kết ion :

$$NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-,$$

còn nấc thứ hai (đứt liên kết cộng hóa trị phân cực) phân li không đáng kể :

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}.$$

Dung dịch muối axit của axit yếu chứa rất ít ion hiđro.

Trong thành phần của muối bazơ có các nhóm hiđroxil. Các muối bazơ tan kém trong nước. Chúng phân li theo nấc. Ví dụ :

$$Co(OH)Cl \rightleftharpoons Co(OH)^+ + Cl^-,$$
$$Co(OH)^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + OH^-.$$

Sự phân li nấc thứ hai của muối bazơ đối với bazơ yếu hầu như không xảy ra. Do đó, trong dung dịch muối bazơ có rất ít nhóm hiđroxyl.

Từ các ví dụ nêu trên thấy rằng đặc điểm của các ion tạo thành khi muối phân li được quyết định bởi bản chất của muối.

§54. ĐỘ ĐIỆN LI. HẰNG SỐ ĐIỆN LI

Dưới dạng chung phương trình phản ứng phân li của chất điện li được viết như sau :

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-.$$

Tỉ số số phân tử phân li thành ion và số phân tử ban đầu của chất điện li trong dung dịch được gọi là *độ điện li* và được kí hiệu là α.

Độ điện li bằng tỉ số nồng độ của các ion được tạo thành $[M^+]$ hoặc $[A^-]$ và nồng độ ban đầu của chất điện li :

$$\alpha = \frac{[M^+]}{[MA]} \text{ hoặc } \alpha = \frac{[A^-]}{[MA]}.$$

Độ điện li được biểu diễn bằng phần trăm (từ 0 đến 100%) hoặc bằng phần đơn vị (từ 0 đến 1). Độ điện li của chất không điện li bằng không. Độ điện li của chất điện li nhỏ hơn hoặc bằng đơn vị và phụ thuộc vào bản chất của chất điện li, bản chất của dung môi, nhiệt độ và nồng độ dung dịch. Dung dịch càng loãng, quá trình phân li của chất điện li xảy ra càng hoàn toàn hơn.

Người ta quy ước chia các chất điện li ra thành 3 nhóm : mạnh, yếu và trung bình. Chất thuộc chất điện li mạnh hoặc yếu, nếu độ điện li của nó trong dung dịch 0,1*N* lớn hơn 30% hoặc nhỏ hơn 3%.

Theo các quan điểm hiện đại, trong dung dịch nước chất điện li mạnh phân li hoàn toàn thành ion. Nhưng các dữ kiện

thực nghiệm (sự biến đổi độ dẫn điện, độ tăng nhiệt độ sôi, độ hạ nhiệt độ hóa rắn v.v...) chỉ ra rằng khi tăng nồng độ của chất điện li mạnh thì hình như độ điện li lại giảm. Sự biến đổi đó được giải thích không phải bằng sự giảm số phân tử phân li, mà bằng sự tăng lực tương tác tương hỗ giữa các ion tích điện ngược dấu, do khoảng cách giữa chúng giảm khi tăng nồng độ của dung dịch. Vì vậy người ta mới nói về độ điện li giả của chất điện li mạnh và về hoạt độ của ion. Trong dung dịch loãng của chất điện li mạnh lực tương tác giữa các ion tích điện ngược dấu không đáng kể và hoạt độ của ion gần bằng nồng độ.

Độ điện li của chất điện li yếu phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch. Đại lượng này càng lớn, khi dung dịch càng loãng, và vì vậy không thể dùng đại lượng này làm thước đo sự phân li, nghĩa là thước đo độ mạnh của chất điện li.

Nếu áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào phương trình phản ứng phân li của chất điện li, thì chúng ta thu được biểu thức hằng số cân bằng của phản ứng phân li :

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} \cdot .$$

Đối với một chất đã cho đại lượng K là một hằng số phụ thuộc chủ yếu vào bản chất của dung môi và nhiệt độ, có nghĩa đại lượng K là hằng số phân li của chất MA. Hằng số phân li của axit được kí hiệu là K_a, hằng số phân li của bazơ được kí hiệu là K_b. Hằng số phân li của axit (bazơ) càng lớn, thì axit (bazơ) càng mạnh.

Có thể áp dụng định luật của cân bằng hóa học để tính hằng số phân li của axit và bazơ mạnh, nếu chú ý đến sự tồn tại lực tương tác giữa các ion trong dung dịch chất điện li mạnh và nếu sử dụng giá trị hoạt độ của các ion. Bảng 5 đưa ra các giá trị hằng số phân li của một số axit.

BẢNG 5

Hằng số phân li của một số axit trong dung dịch nước ở 25°C

Axit	Công thức	Hằng số phân li
Clohiđric	HCl	10^7
Bromhiđric	HBr	10^9
Iothiđric	HI	10^{11}
Sunfuric	H_2SO_4	$K_1 = 1000$; $K^2 = 10^{-2}$
Nitric	HNO_3	43,6
Sunfuhiđric	H_2S	$K_1 = 6.10^{-8}$; $K_2 = 10^{-14}$
Cacbonic	H_2CO_3	$K_1 = 4{,}5.10^{-7}$; $K_2 = 4{,}7.10^{-11}$
Axetic	CH_3COOH	2.10^{-5}
Xianhiđric	HCN	8.10^{-10}

Hằng số phân li của ion phức được gọi là hằng số không bền của phức chất và được kí hiệu là K_{kb}. Giá trị hằng số phân li (hằng số không bền của phức chất) không phụ thuộc vào nồng độ. Hằng số phân li của ion phức càng nhỏ, thì phức chất càng bền.

Từ phương trình hằng số phân li thấy rằng số các phân tử không phân li càng lớn, thì đại lượng K càng bé và ngược lại, số phân tử không phân li càng ít, nghĩa là sự phân li của chất xảy ra với mức độ càng lớn, thì đại lượng K càng lớn. Như vậy, đại lượng K đặc trưng định lượng cho sự phân li của hợp chất. Chẳng hạn, hằng số phân li của axit hoặc bazơ đặc trưng cho độ mạnh của axit và bazơ, còn hằng số phân li của phức chất đặc trưng cho độ bền của hợp chất phức.

Axit nhiều lần axit và bazơ nhiều lần bazơ, cũng như phức chất chứa hai hoặc nhiều phối tử, đều phân li theo nấc, nghĩa là đầu tiên một trong số các ion tách khỏi phân tử, sau đó đến ion thứ hai v.v... Mỗi nấc như thế có giá trị hằng số của mình, gọi là hằng số phân li bậc (đối với phức chất thì gọi là hằng

số không bền bậc). Trong trường hợp phân li của axit nhiều lần axit thì ion hiđro thứ nhất, còn trong trường hợp phân li của bazơ nhiều lần bazơ thì ion hiđroxyl thứ nhất, cũng như phối tử thứ nhất của phức chất, được tách ra dễ dàng hơn nhiều so với các ion và phối tử tiếp theo. Sở dĩ thế vì tuy mỗi ion hiđro, mỗi ion hiđroxyl và mỗi phối tử được hút bởi anion axit, bởi cation kim loại hoặc bởi ion trung tâm của phức chất với lực như nhau, nhưng trong các hợp chất, ngoài lực hút ra còn có lực đẩy giữa các ion tích điện cùng dấu, lực đẩy này càng lớn, khi các ion này càng nhiều. Vì vậy các hằng số phân li bậc thứ nhất luôn luôn lớn hơn các hằng số tiếp theo. Ví dụ :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- , \qquad K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}5 \cdot 10^{-3} ;$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} ; \qquad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}3 \cdot 10^{-8} ;$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} , \qquad K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}.$$

Như vậy $K_1 > K_2 > K_3$.

Các giá trị của ba hằng số phân li chứng tỏ rằng theo nấc phân li thứ nhất thì axit photphoric là axit trung bình, theo nấc thứ hai là axit yếu, theo nấc thứ ba là axit rất yếu.

Sự phân li của ion phức sắt pentasunfoxianua xảy ra theo nấc :

$$Fe(SCN)_5^{2-} \rightleftharpoons Fe(SCN)_4^- + SCN^- ,$$

$$K_1 = \frac{[Fe(SCN)_4^-][SCN^-]}{[Fe(SCN)_5^{2-}]} = 9{,}55 \cdot 10^{-1} ;$$

$$Fe(SCN)_4^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_3 + SCN^- ,$$

$$K_2 = \frac{[Fe(SCN)_3][SCN^-]}{[Fe(SCN)_4^-]} = 1,6 \cdot 10^{-1};$$

$$Fe(SCN)_3 \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^+ + SCN^-,$$

$$K_3 = \frac{[Fe(SCN)_2^+][SCN^-]}{[Fe(SCN)_3]} = 4,0 \cdot 10^{-2};$$

$$Fe(SCN)_2^+ \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+} + SCN^-,$$

$$K_4 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}][SCN^-]}{[Fe(SCN)_2^+]} = 1,3 \cdot 10^{-2};$$

$$Fe(SCN)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-,$$

$$K_5 = \frac{[Fe^{3+}][SCN^-]}{[Fe(SCN)^{2+}]} = 5,0 \cdot 1,0^{-3}.$$

Từ các dữ kiện nêu trên thấy rằng $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_5$. Như vậy, phức chất monosunfoxianua bền nhất, còn kém bền nhất là phức chất pentasunfoxianua.

§55. CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG

Trong dung dịch chất điện li không ngừng xảy ra quá trình ion hóa và quá trình phân tử hóa. Khi đó cân bằng được duy trì, thành phần của dung dịch được giữ nguyên không đổi, nhưng quá trình điện li không dừng lại. Còn nếu đưa một chất khác nào đó vào dung dịch, thì các ion của nó có thể tham gia phản ứng với chất điện li trên và tạo thành một chất mới, chất mới này không đi vào dung dịch. Ví dụ trong các dung dịch pha riêng rẽ bari clorua và natri sunfat cân bằng sau đây được thiết lập :

trong dung dịch thứ nhất : $BaCl_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2Cl^-$,

trong dung dịch thứ hai : $Na_2SO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{2-}$.

Cả hai hợp chất này đều là muối và là chất điện li mạnh, nghĩa là trong dung dịch loãng chúng chủ yếu nằm dưới dạng ion. Nếu rót hai dung dịch lẫn với nhau, thì các ion SO_4^{2-} không những gặp các ion natri, mà còn gặp các ion bari và cùng đi với chúng vào phản ứng : $SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4 \downarrow$.

Phản ứng này xảy ra khá nhanh, vì bari sunfat là hợp chất tan ít và lắng xuống thành kết tủa. Trong dung dịch còn lại các cation natri và các anion clo. Chúng cũng gặp nhau, nhưng không tạo thành kết tủa natri clorua, bởi vì natri clorua tan tốt trong nước. Chúng ta viết phương trình ion đầy đủ của phản ứng :

$$2Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- = BaSO_4 \downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-.$$

Sau khi bỏ các ion giống nhau ở vế trái và vế phải của phương trình, chúng ta thu được phương trình phản ứng nêu trên giữa các cation bari và các anion sunfat. Từ điều vừa nói chúng ta thấy rõ rằng trong dung dịch xảy ra phản ứng không phải giữa các phân tử, mà là giữa các ion. Vì vậy, viết phương trình phản ứng dưới dạng ion sẽ thuận tiện hơn nhiều, vì ngay lập tức có thể biết được ion nào tham gia phản ứng. Trong trường hợp đang xét cân bằng phản ứng bằng chuyển dịch từ trái sáng phải, nghĩa là về phía tạo thành bari sunfat.

Để trả lời câu hỏi tại sao phản ứng lại xảy ra theo một chiều nào đó, cần áp dụng định luật tác dụng khối lượng ; tốc độ phản ứng thuận tỉ lệ với tích nồng độ của các cấu tử phản ứng, còn tốc độ phản ứng nghịch (ở đây là phản ứng phân li bari sunfat) tỉ lệ với nồng độ của sản phẩm phản ứng. Nhưng bari sunfat là hợp chất ít tan. Độ tan của nó trong dung dịch bão hòa là $1 . 10^{-5}$ mol/l. Vì vậy bari sunfat thực tế bị tách hoàn toàn ra khỏi cân bằng và tất cả các ion bari và sunfat,

một khi nồng độ của chúng lớn hơn so với nồng độ trong dung dịch bão hòa bari sunfat, sẽ lại tương tác với nhau để tạo thành pha rắn bari sunfat.

Lấy một ví dụ nữa.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3K_2SO_4.$$

Cân bằng phản ứng chuyển dịch về phía tạo thành kết tủa sắt trihiđroxit. Có thể biểu diễn phản ứng này bằng phương trình ion - phân tử đầy đủ :

$$2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6K^+ + 6OH^- = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 6K^+ + 3SO_4^{2-}$$

Sau khi bỏ đi những ion không tham gia phản ứng, chúng ta đưa phương trình ion - phân tử về dạng

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3.$$

Hãy xét ví dụ sau đây. Thêm dung dịch axit clohiđric vào canxi cacbonat. Biết rằng canxi cacbonat là chất ít tan, vì vậy trong phương trình phản ứng ion cần phải viết nó dưới dạng phân tử. Axit clohiđric và canxi clorua là các chất điện li mạnh, vì vậy chúng được viết dưới dạng ion :

$$CaCO_3 + 2H^+ + 2Cl^- = Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2CO_3$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$H_2O + CO_2$$

Axit cacbonic là axit yếu, nên nó được viết dưới dạng phân tử. Ngoài ra, axit này phân li thành nước và khí cacbonic ; khí cácbonic thoát ra môi trường phản ứng.

Trong trường hợp này cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải, vì các ion hiđro biến đi khỏi khu vực phản ứng, rồi sau đó cả khí cacbonic cũng thoát ra khỏi khu vực phản ứng.

Chúng ta xét một ví dụ nữa. Cho amoni hiđroxit tác dụng lên bạc clorua. Bạc clorua là muối ít tan, do đó trong phương trình phản ứng ion nó được viết dưới dạng phân tử. Amoni

hiđroxit là bazơ yếu, nên nó cũng phải được viết dưới dạng phân tử :

$$AgCl + 2NH_4OH \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O.$$

Sự hòa tan bạc clorua, ít tan xảy ra được là do tạo thành ion phức bền $Ag(NH_3)_2^+$, ở các điều kiện này ion phức đó cho ít ion bạc hơn so với số ion bạc có trong dung dịch bão hòa bạc clorua.

Các hiđroxit lưỡng tính tương tác axit và bazơ.

Ví dụ :

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O.$$

Cân bằng phản ứng chuyển dịch về phía tạo thành các phân tử nước ít phân li :

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O.$$

Khi cho hiđroxit lưỡng tính tương tác với kiềm trong dung dịch nước thì tạo thành phức chất hiđroxo :

$$Al(OH)_3 + 3KOH = K_3[Al(OH)_6].$$

Cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành ion phức ít phân li :

$$Al(OH)_3 + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-}.$$

Như vậy để hợp lí cần viết những phương trình phản ứng tiến hành trong dung dịch dưới dạng ion. Khi đó phải viết các chất ít tan và các chất ít phân li ở dạng phân tử.

Các ví dụ nêu trên chứng tỏ rằng các phản ứng luôn luôn chuyển dịch về phía làm giảm nồng độ của các ion.

Điều này xảy ra khi phản ứng tạo thành hợp chất ít tan hoặc ít phân li (hợp chất đơn giản hoặc phức chất), cũng như khi chất thoát khỏi khu vực phản ứng dưới dạng khí.

§56. PHẢN ỨNG CỦA NƯỚC, CHỈ SỐ HIĐRO

Nước là chất điện li yếu. Các phân tử nước phân li thành ion với mức độ không đáng kể :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-.$$

Như vậy, nước là chất điện li lưỡng tính. Hằng số cân bằng của phản ứng phân li nước.

$$K_n = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Ở 22°C bằng $1,8 . 10^{-16}$. Nếu bỏ qua nồng độ của các phân tử nước phân li và lấy khối lượng của $1l$ nước là $1000g$, thì có thể xác định được nồng độ (tính bằng mol) của các phân tử nước không phân li trong $1l$.

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol}$$

Khi đó

$$K_n = \frac{[H^+][OH^-]}{55,56} = 1,8 . 10^{-16}$$

hoặc

$$[H^+]\ [OH^-] = 1,8 . 10^{-16} . 55,56 = 1.10^{-14}.$$

Nồng độ của các ion hiđro quyết định độ axit của dung dịch, còn nồng độ của các ion hiđroxyl đặc trưng cho độ kiềm của dung dịch (quyết định phản ứng của dung dịch hoặc quyết định môi trường). Ở nước nguyên chất nồng độ của ion hiđro bằng nồng độ của ion hiđroxyl. Nước nguyên chất phân li rất yếu. Trong $1l$ nước ở 22°C chỉ có 0,0000001 *mol* nước phân li thành ion. Khi đó tạo thành 0,0000001 mol ion ($1. 10^{-7}$) hiđro và cũng từng ấy ($1. 10^{-7}$ mol ion) hiđroxyl. Nhưng rất khó điều chế nước có độ tinh khiết như thế, vì trong không khí luôn

luôn có mặt axit cacbonic, axit này tan trong nước và làm tăng nồng độ ion hiđro.

Tích số nồng độ của các ion H^+ và OH^- (tích số ion của nước) được kí hiệu là I_n ; ở một nhiệt độ nhất định đại lượng này là hằng số, còn ở 22°C nó bằng 10^{-14} :

$$I_n = [H^+] [OH^-] = 10^{-7} . 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Tích số ion của nước chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Chẳng hạn, khi đun nóng nước đến 100°C thì tích số ion của nước là $10^{-12,13}$ nghĩa là tăng gần 100 lần. Khi thay đổi độ axit của dung dịch, tích số ion của nước vẫn không đổi. Khi axit hóa dung dịch, nồng độ ion hiđro tăng lên, nhưng nồng độ ion hiđroxyl, lại giảm đi từng ấy lần, còn khi kiềm hóa dung dịch thì nồng độ ion hiđroxyl tăng lên, nhưng nồng độ ion hiđro lại giảm đi một cách tương ứng. Khi biết được nồng độ ion hiđro, dễ dàng tìm được nồng độ ion hiđroxyl. Ví dụ, pha dung dịch axit mạnh HA 0,01N. Trong dung dịch này nồng độ ion hiđro thực tế bằng nồng độ của axit, nghĩa là $[H^+] = C_{HA} = 0,01 = 10^{-2}$ *mol/l*. Đặt trị số này vào biểu thức tích số ion của nước, dễ dàng tìm được nồng độ ion hiđroxyl :

$$[OH^-] = \frac{I_n}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} mol/l.$$

Độ axit của dung dịch thường được biểu diễn qua nồng độ ion hiđro. Trong dung dịch axit nồng độ ion hiđro vượt quá 10^{-7} *mol/l*, trong dung dịch trung tính nó bằng 10^{-7} *mol/l*, còn trong môi trường kiềm nồng độ ion hiđro nhỏ hơn 10^{-7} *mol/l*.

Để không phải viết số lũy thừa âm, người ta quy ước biểu diễn độ axit của dung dịch dưới dạng logarit âm của nồng độ ion hiđro và gọi đại lượng này là *chỉ số hiđro*, kí hiệu là pH.

$$- \lg [H^+] = pH.$$

Tương tự, logarit âm của nồng độ ion hiđroxyl được kí hiệu là pOH. Nhưng đại lượng này rất ít khi được sử dụng.

Nếu sử dụng các kí hiệu trên, thì có thể biểu diễn môi trường của dung dịch như sau :

- *Môi trường axit*

$[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$, pH < pOH , pH < 7 ;

- *Môi trường trung tính*

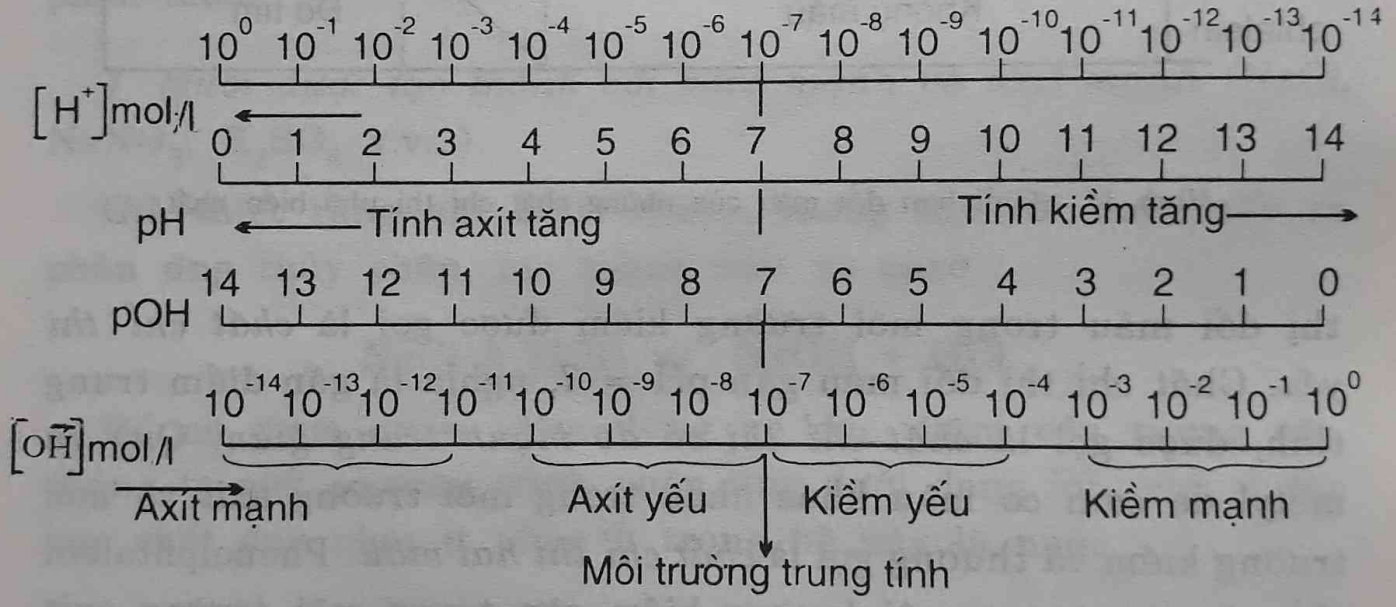
$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7},$$

$$pH = pOH, \ pH = 7.$$

- *Môi trường kiềm*

$[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$, pH > pOH , pH > 7.

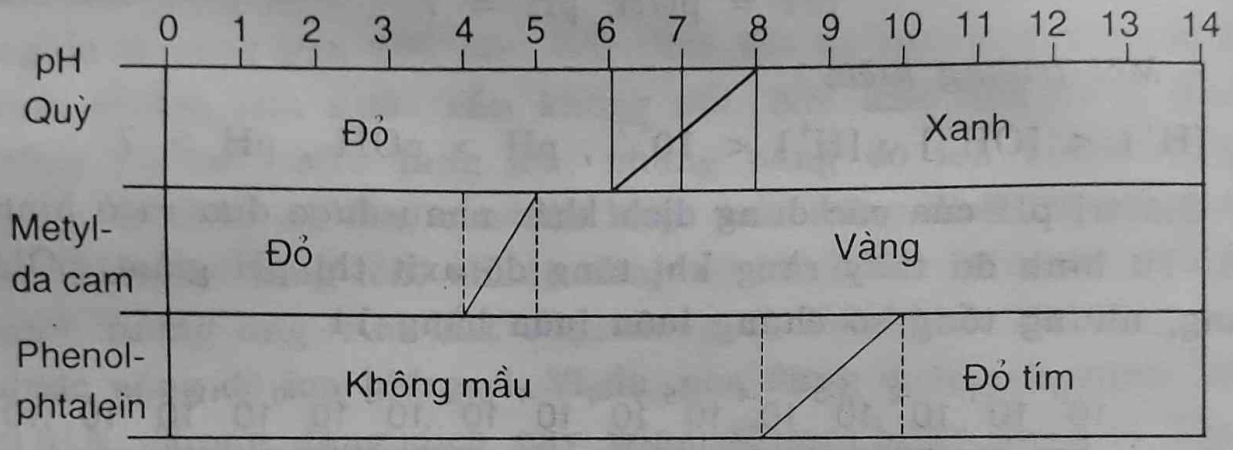
Giá trị pH của các dung dịch khác nhau được đưa ra ở hình 33. Từ hình đó thấy rằng khi tăng độ axit thì pH giảm, pOH tăng, nhưng tổng số chúng luôn luôn bằng 14.



Hình 33. Mối liên hệ giữa nồng độ của các ion hiđro và hiđroxil, pH và pOH.

Dễ dàng xác định được độ axit của môi trường nhờ *các chất chỉ thị axit –bazơ*. Đó là những chất hữu cơ thay đổi được màu của mình dưới tác dụng của các ion hiđro. Quỳ là chất chỉ thị phổ biến nhất. Trong môi trường axit quỳ có màu đỏ, còn trong môi trường kiềm có màu xanh. Khoảng pH ở đó xảy ra sự biến đổi màu của chất chỉ thị được gọi là *khoảng đổi màu của chất*

chỉ thị. Khoảng đổi màu của quỳ nằm giữa 6,0 và 8,0 đơn vị pH. H.34 đưa ra giới hạn pH đổi màu của những chất chỉ thị phổ biến nhất. Từ hình vẽ thấy rằng metyl da cam đổi màu trong môi trường axit (pH 4,1 –5), còn phenolphtalein đổi màu trong môi trường kiềm (pH 8,2 –10). Chất chỉ thị đổi màu trong môi trường axit được gọi là *chất chỉ thị mạnh,* còn chất chỉ



Hình 34. Giới hạn đổi màu của những chất chỉ thị phổ biến nhất.

thị đổi màu trong môi trường kiềm được gọi là *chất chỉ thị yếu*. Chất chỉ thị đổi màu gần pH = 7, nghĩa là gần điểm trung tính, được gọi là *chất chỉ thị có độ mạnh trung gian*. Quỳ và metyl da cam có màu khác nhau trong môi trường axit và môi trường kiềm và thường gọi là *chất chỉ thị hai màu*. Phenolphtalein chỉ có màu trong môi trường kiềm còn trong một trường axit nó không màu : chất chỉ thị như thế được gọi là *chất chỉ thị một màu*.

Có thể trộn lẫn một số chất chỉ thị đặc biệt lại với nhau, sao cho sự đổi màu cho phép xác định pH của dung dịch trong một khoảng rộng. Nhờ chọn chất chỉ thị người ta có thể xác định được pH của dung dịch với độ chính xác đến một đơn vị pH. Hỗn hợp này được gọi là chất *chỉ thị vạn năng*.

§57. SỰ THỦY PHÂN

Phản ứng trao đổi của chất với nước, kết quả là tạo thành các hợp chất ít tan hoặc ít phân li (bazơ, axit, muối bazơ hoặc muối axit) được gọi là *sự thủy phân*. Trên đây chúng ta đã nói rằng nước là chất điện li lưỡng tính, có nghĩa nó có thể tương tác như là axit và như là bazơ. Trong trường hợp đầu các ion hiđro, còn trong trường hợp thứ hai các ion hiđroxyl sẽ được kết hợp. Trong cả hai trường hợp cân bằng phân li $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ đều bị dịch chuyển, vì một trong các sản phẩm thoát ra khỏi khu vực phản ứng, còn tích số ion là đại lượng không đổi. Ngoài ra, các ion hiđro và ion hiđroxyl có thể đồng thời thoát ra khỏi khu vực phản ứng. Các phản ứng này được tiến hành hoàn toàn hơn. Chúng ta xét những ví dụ về sự thủy phân muối.

1. Muối được tạo thành bởi bazơ mạnh và axit mạnh (NaCl, $NaNO_3$, K_2SO_4 v.v...).

Giả thiết rằng khi natri clorua tương tác với nước xảy ra phản ứng thủy phân, tạo thành axit và bazơ :

$$NaCl + HOH \rightleftharpoons NaOH + HCl.$$

Để có được quan niệm đúng về đặc điểm của tương tác, chúng ta viết phương trình phản ứng dưới dạng ion, chú ý đến hợp chất duy nhất ít phân li trong hệ này là nước :

$$Na^+ + Cl^- + HOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^-$$

Sau khi bỏ các ion giống nhau ở vế phải và vế trái của phương trình, thì còn lại phương trình phản ứng phân li nước.

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-.$$

Như vậy, chúng ta thấy rằng trong dung dịch không có ion hiđro và ion hiđroxyl dư so với hàm lượng của chúng trong nước. Ngoài ra, không thấy tạo thành hợp chất ít phân li hoặc

ít tan nào cả. Nói cách khác, nước không có một tác dụng phân hủy nào đối với natri - clorua. Từ đó chúng ta kết luận rằng *muối được tạo bởi bazơ mạnh và axit mạnh không bị thủy phân,* vì cation của bazơ mạnh và anion của axit mạnh không thể kết hợp được với các ion của nước. Phản ứng của dung dịch thực tế là phản ứng trung tính. Khi lập phương trình ion - phân tử của phản ứng thủy phân cần :

a) Viết phương trình phân li muối ;

b) Xác định bản chất của cation và anion (tìm cation của bazơ yếu hoặc anion của axit yếu).

c) Viết phương trình ion phân tử của phản ứng, chú ý rằng nước là chất điện li yếu và tổng các điện tích phải bằng nhau ở cả hai vế của phương trình.

2. *Sự thủy phân của muối được tạo thành bởi bazơ mạnh và axit yếu* (Na_2CO_3, CH_3COONa, K_2S v.v...). Ví dụ natri axetat trong dung dịch phân li thành các ion :

$$CH_3COONa \rightleftharpoons \underset{\text{cation của bazơ mạnh}}{Na^+} + \underset{\text{anion của axit yếu}}{CH_3COO^-}$$

Cation natri (Na^+) không thể kết hợp được với các ion của nước, vì NaOH là bazơ mạnh, Anion của axit axetic yếu - ion axetat (CH_3COO^-), kết hợp với ion hiđro để tạo thành axit axetic ít phân li :

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-.$$

Kết quả của phản ứng này là các ion hiđro thoát ra khỏi cân bằng và các ion hiđroxyl được tính góp lại. Dung dịch trở thành dung dịch kiềm.

Chúng ta xét tương tác của nước với natri sunfua Na_2S muối được tạo thành bởi axit yếu hai lần axit H_2S và bazơ mạnh NaOH. Trong dung dịch natri sunfat phân li thành các ion :

$$Na_2S \rightleftharpoons \underset{\text{cation của bazơ mạnh}}{2Na^+} + \underset{\text{anion của axit yếu}}{S^{2-}}$$

Cation natri không tham gia phản ứng thủy phân, chỉ có anion của axit yếu sunfuhiđric tương tác được với nước. Sự thủy phân của muối được tạo thành bởi axit yếu hai và ba lần axit xảy ra theo nấc. Nấc thứ nhất của phản ứng thủy phân tạo thành các ion HS^- ít phân li :

$$S^{2-} + HOH \rightleftharpoons HS^- + OH^-.$$

Sự thủy phân xảy ra một phần theo nấc thứ hai :

$$HS^- + HOH \rightleftharpoons H_2S + OH^-.$$

Trong trường hợp này các ion hiđroxyl cũng được tích góp lại. Như vậy muối được tạo thành bởi bazơ mạnh và axit yếu sẽ bị thủy phân. Phản ứng của dung dịch là phản ứng kiềm.

3. Muối được tạo thành bởi bazơ yếu và axit mạnh ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, NH_4Cl v.v...). Chúng ta viết phản ứng thủy phân amoni clorua. Amoni clorua phân li :

$$NH_4Cl \rightleftharpoons \underset{\text{cation của bazơ yếu}}{NH_4^+} + \underset{\text{anion của axit mạnh}}{Cl^-}$$

Ion clorua không tham gia phản ứng thủy phân, vì không thể liên kết với các ion hiđro : axit clohiđric là chất điện li mạnh. Chỉ có amoni tương tác với nước :

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

Từ phương trình đó thấy rằng gốc axit của axit mạnh không tham gia phản ứng thủy phân, vì nó không thể liên kết với ion hiđro. Kết quả của phản ứng thủy phân muối được tạo thành bởi bazơ yếu và axit mạnh là trong dung dịch có các ion hiđro, do đó dung dịch trở nên axit.

Sự thủy phân của muối được tạo thành bởi bazơ yếu hai và ba bậc và axit mạnh ($CuSO_4$, $FeCl_3$, $Al(NO_3)_3$ v.v...) xảy ra theo nấc, điều này được thấy rõ ở ví dụ phản ứng thủy phân sắt (III) clorua. Vì các ion clo không tham gia phản ứng thủy phân, nên phương trình ion của phản ứng thủy phân sắt (III) clorua theo nấc thứ nhất có dạng

$$Fe^{3+} + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+,$$

còn theo nấc thứ hai :

$$Fe(OH)^{2+} + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+.$$

Phản ứng thủy phân hoàn toàn muối sắt (III) clorua chỉ xảy ra khi đun sôi dung dịch và phương trình phản ứng thủy phân theo nấc thứ ba có dạng

$$Fe(OH)_2^+ + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^+.$$

Khi các phản ứng đó xẩy ra, thì trong dung dịch có các ion hiđro.

Từ các ví dụ nêu trên chúng ta thấy rằng muối được tạo thành bởi bazơ yếu và axit mạnh sẽ bị thủy phân. Phản ứng của dung dịch sẽ trở nên axit.

4. Muối được tạo thành bởi bazơ yếu và axit yếu (CH_3COONH_4, $(NH_4)_2\ CO_3$ v.v..) Chúng ta viết phương trình phản ứng thủy phân amoni axetat. Amoni axetat phân li :

$$\underset{}{CH_3COONH_4} \rightleftharpoons \underset{\text{anion}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{cation}}{NH_4^+}$$

Trong trường hợp này cả hai ion đều tham gia phản ứng thủy phân :

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH.$$

Từ phương trình phản ứng thấy rằng kết quả của phản ứng thủy phân là tạo thành axit yếu và bazơ yếu. Phản ứng của

dung dịch thực tế là phản ứng trung tính, nếu các hằng số phân li của axit và bazơ gần với nhau. Nếu chúng khác nhau một vài bậc, thì môi trường có thể là axit yếu hoặc bazơ yếu.

§58. CƠ SỞ CỦA CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

Điện hóa học nghiên cứu những quá trình oxi hóa – khử có thể dùng làm nguồn điện năng và những quá trình oxi hóa – khử xảy ra khi có sự tham gia của điện năng. Trong điện hóa học người ta sử dụng các chất dẫn điện loại một, tức là các kim loại (chúng có độ dẫn electron) và các chất dẫn điện loại hai, tức những chất điện li có độ dẫn ion.

Thế điện cực cân bằng của kim loại

Tất cả các kim loại đều có cấu trúc kim loại. Ở các nút của mạng tinh thể kim loại có các ion, giữa các ion này có những electron chuyển động ; chúng là những electron chung đối với tất cả các ion, nghĩa là trong tinh thể kim loại tồn tại cân bằng động :

$$Me^{o} \rightleftharpoons Me^{n+} + ne.$$

kim loại *ion kim loại* *các electron*

Nếu nhúng thanh kim loại vào nước, thì dưới tác dụng của các phân tử nước có cực, một phần các ion kim loại nằm ở bề mặt thanh sẽ chuyển vào nước :

$$\underset{\text{ion kim loại}}{Me^{n+}} + mH_2O \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ion kim loại}\\ \text{được hiđrat hóa}}}{Me^{n+} \cdot mH_2O}$$

Phương trình tổng cộng của các quá trình này được biểu diễn dưới dạng sau :

$$Me^{o} + mH_2O \rightleftharpoons Me^{n+} \cdot mH_2O + ne$$

Từ phương trình này thấy rằng sự chuyển các ion kim loại vào dung dịch kèm theo sự giải phóng electron nghĩa là kèm theo sự oxi hóa kim loại. Có thể xảy ra quá trình ngược lại, quá trình kết hợp các electron với các ion kim loại hiđrat hóa và quá trình khử kim loại trên bề mặt của thanh. Số ion kim loại chuyển vào dung dịch càng lớn, thì chúng càng bị khử nhiều hơn ở trên bề mặt kim loại. Quá trình chuyển các ion kim loại vào dung dịch và từ dung dịch lên kim loại xẩy ra cho đến khi thiết lập được cân bằng động. Các electron còn ở lại trên bề mặt kim loại sẽ làm cho thanh kim loại tích điện âm. Thanh kim loại tích điện âm hút các ion dương kim loại từ dung dịch, không cho chúng ra xa bề mặt kim loại. Do đó, giữa kim loại và dung dịch hình thành *lớp điện kép*. Nếu nhúng thanh kim loại vào dung dịch muối kim loại với nồng độ ion kim loại lớn hơn nồng độ cân bằng, thì một phần ion kim loại sẽ chuyển từ dung dịch lên thanh kim loại. Thanh kim loại tích điện dương sẽ hút các anion từ dung dịch, không cho chúng đi xa bề mặt thanh kim loại. Do đó, cả trong trường hợp này giữa kim loại và dung dịch muối của nó cũng xuất hiện một lớp điện kép. Thanh kim loại nhúng trong dung dịch chất điện li được gọi là *điện cực*, còn bước nhảy thế xuất hiện giữa kim loại - dung dịch khi thiết lập được cân bằng giữa điện cực và dung dịch được gọi là *thế điện cực cân bằng của kim loại*.

Vì các quá trình chuyển ion kim loại vào dung dịch hoặc từ dung dịch vào thanh kim loại là các quá trình oxi hóa hoặc khử, nên thế được gọi là thế điện cực hoặc thế oxi hóa - khử. Người ta quy ước kí hiệu nó là $E_{Me^{n+}}/Me$. Đại lượng và dấu của thế điện cực cân bằng phụ thuộc vào bản chất của kim loại, vào nồng độ các ion* của nó và vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ 25°C có thể tính điện cực kim loại theo công thức :

---

* Chính xác hơn là vào hoạt độ của các ion kim loại. Đối với các dung dịch loãng có thể thay hoạt độ bằng nồng độ .

$$E_{Me} = E^{o}_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,058}{n} \lg[Me^{n+}],$$

E_{Me} là thế điện cực kim loại tính bằng *vôn* ; $E^{o}_{Me^{n+}/Me}$ là thế điện cực chuẩn của kim loại ; *n* là số electron mà kim loại cho khi nó chuyển thành ion hoặc số electron mà ion kim loại nhận được khi nó chuyển thành nguyên tử trung hòa ; $[Me^{n+}]$ là nồng độ ion kim loại trong dung dịch, tính bằng *mol/l*.

Nếu $[Me^{n+}] = 1$ *mol/l* thì

$$E_{Me} = E^{o}_{Me^{n+}/Me}.$$

$E^{o}_{Me^{n+}/Me}$ được gọi là thế điện cực chuẩn của kim loại.

Thế điện cực chuẩn của kim loại là thế xuất hiện ở giới hạn giữa kim loại và dung dịch muối của nó với nồng độ (chính xác hơn, với hoạt độ) của ion kim loại bằng mol/l và được đo ở các điều kiện chuẩn (nhiệt độ 25°C và áp suất 1 *atm*).

Không thể đo được giá trị tuyệt đối của thế điện cực. Có thể xác định thế điện cực đối với một điện cực chuẩn nào đó. Với mục đích này, người ta lập một nguyên tố ganvani gồm điện cực nghiên cứu và điện cực chuẩn rồi đo sức điện động của nguyên tố đó. Thường người ta đo thế điện cực đối với điện cực hiđro chuẩn có thể quy ước bằng không. Trong trường hợp này sức điện động đo được bằng đại lượng thế điện cực của kim loại. Điện cực hiđro chuẩn gồm một thanh kim loại phủ một lớp platin xốp và nhúng trong dung dịch axit sunfuric 1M.

Cho dòng hiđro tinh khiết dưới áp suất 1 *atm* đi qua dung dịch axit sunfuric. Dưới tác dụng của platin các phân tử hiđro phân li một phần thành các nguyên tử và bề mặt platin được bão hòa bằng hiđro nguyên tử. Ở giới hạn giữa thanh platin và dung dịch axit sunfuric có cân bằng :

$$H \rightleftharpoons H^+ + e.$$

nghĩa là có thể xảy ra quá trình oxi hóa cũng như quá trình khử hiđro. Khi đó platin không tham gia quá trình oxi hóa - khử.

Khả năng chuyển các ion hiđro vào dung dịch và ra khỏi dung dịch phụ thuộc vào nồng độ (chính xác hơn, vào hoạt độ) của các ion hiđro. Thế của điện cực hiđro dễ dàng được phục hồi lại. Vì vậy điện cực hiđro được dùng làm điện cực chuẩn.

Thế điện cực hiđro được coi bằng không, nếu nhúng thanh platin phủ muộn platin và được bão hòa hiđro ở $p = 1atm$ vào dung dịch axit sunfuric với hoạt độ của các ion hiđro là $1mol/l$ ($E^o_{2H^+/H_2} = 0$). Thế của những kim loại hoạt động hơn so với hiđro được lấy dấu trừ, còn thế của những kim loại kèm hoạt động hơn được lấy dấu cộng. Quá trình oxi hóa kim loại xảy ra càng dễ, khi năng lượng ion hóa của kim loại càng nhỏ và năng lượng hiđrat hóa của ion kim loại càng lớn. Do đó, thế điện cực hoặc thế oxi hóa - khử của kim loại đặc trưng không những cho tính chất khử của kim loại, mà còn cho tính chất oxi hóa của các ion của nó. Đại lượng thế điện cực chuẩn của kim loại càng nhỏ, thì kim loại càng hoạt động, tính chất khử của nó càng mạnh và ion của nó có tính oxi hóa càng yếu. Thế oxi hóa -khử của các kim loại kiềm (Li, Na, K v.v...) và kiềm thổ (Ca, Sr, Ba) có giá trị bé nhất. Do đó, các kim loại kiềm và kiềm thổ là các chất khử mạnh nhất, còn các ion của chúng Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} không thể hiện tính oxi hóa trong dung dịch. Chỉ có thể khử các kim loại kiềm và kiềm thổ từ thể nóng chảy bằng chất khử mạnh nhất là dòng điện.

Thế oxi hóa - khử của vàng, bạc và của các kim loại ít hoạt động khác có giá trị dương ($E^o_{Au^{3+}/Au} = +1,42V$; $E^o_{Ag^+/Ag} = +0,80V$). Do đó vàng, bạc và các kim loại ít hoạt động khác là các chất khử yếu, còn các ion của chúng Au^{3+}, Ag^+ v.v... thể hiện tính chất oxi hóa. Chẳng hạn, các ion bạc

oxi hóa sắt, chì, đồng và các kim loại khác nằm ở bên trái bạc trong dãy điện thế.

$$Cu^{o} + 2\overset{+1}{Ag}NO_3 = \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2Ag^{o}.$$

Nếu kim loại thể hiện một số mức oxi hóa, thì thế oxi hóa - khử của ion kim loại ở một trạng thái oxi hóa nhất định sẽ có giá trị xác định . Ví dụ :

$$E^{o}_{Fe^{2+}/Fe^{o}} = -0,44V, \text{ còn } E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{o}} = -0,04V.$$

Thế oxi hóa - khử của ion kim loại còn phụ thuộc vào nồng độ ion kim loại trong dung dịch. Nồng độ của ion kim loại trong dung dịch càng nhỏ, thì càng nhiều ion kim loại chuyển vào dung dịch và quá trình oxi hóa kim loại xẩy ra càng dễ. Chẳng hạn thế điện cực chuẩn của kẽm $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn^{o}} = -0,76V$. Chúng ta tính thế của điện cực kẽm nhúng trong dung dịch muốn kẽm 0,01 M :

$$E_{Zn^{2+}/Zn^{o}} = E^{o}_{Zn^{2+}/Zn^{o}} + \frac{0,058}{n} \lg[Zn^{2+}] = -0,76 +$$

$$+ \frac{0,058}{2} lg10^{-2} = -0,76 + \left(\frac{0,058}{2} \cdot 2\right) =$$

$$= -0,76 - 0,058 = -0,818 = -0,82V.$$

Từ sự tính toán đó thấy rằng khi nồng độ ion kim loại trong dung dịch giảm, thì thế kim loại giảm và trở nên âm hơn. Chẳng hạn, khi nồng độ ion kẽm giảm 100 lần, thì thế kẽm giảm gần 0,06V.

Thế của điện cực hiđro trong môi trường trung tính trở nên âm hơn so với thế của thiếc, chì và của các kim loại khác, điều này được thấy rõ từ phép tính sau đây. Đối với nước nồng độ của các ion hiđro [H^{+}] bằng 10^{-7} *mol/l*. Lúc đó.

$$E_{H_2} = E^{o}_{2H^+/H_2} + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = 0 - 0,058 \cdot 7 = -0,41V.$$

Dãy thế kim loại

Nếu sáp xếp các kim loại thành dãy theo trật tự tăng thế điện cực chuẩn của chúng (bảng 6), thì chúng ta thu được dãy thế điện hóa của các kim loại.

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Bi, Cu, Hg, Ag, Au.

Từ dãy thế điện hóa rút ra :

1) Trong dãy thế, kim loại càng nằm về bên trái thì càng hoạt động, nó càng dễ cho electron - càng dễ bị oxi hóa, các ion của nó nhận electron càng khó - càng khó bị khử.

2) Mỗi kim loại đẩy được tất cả các kim loại đứng sau nó ra khỏi dung dịch muối của chúng. Điều này đúng đối với những kim loại nằm trong dãy điện thế sau magie, vì các kim loại hoạt động (đứng trước magie) tương tác trước hết với nước đẩy hiđro ra.

3) Các kim loại nằm trước hiđro trong dãy điện thế đẩy được hiđro ra khỏi axit không phải là chất oxi hóa, ví dụ HCl, H_2SO_4 loãng, CH_3COOH v.v..

4) Các kim loại nằm sau hiđro trong dãy điện thế không tan trong axit không phải là chất oxi hóa, vì không thể đẩy được hiđro ra.

Chỉ có những kim loại rất hoạt động (kim loại kiềm và kiềm thổ) mới đẩy được hiđro ra khỏi nước, chúng có thế âm hơn rất nhiều so với hiđro trong môi trường trung tính. Magie chỉ đẩy được hiđro ra khỏi nước nóng.

Dãy điện thế nêu trên đúng với các dung dịch nước. Đối với các dung môi khác và ở thể nóng chảy dãy thế điện hóa sẽ khác đi.

Pin ganvani

Thiết bị chuyển được hóa năng của phản ứng oxi hóa - khử thành dòng điện được gọi là *pin ganvani*. Để xảy ra được phản ứng oxi hóa - khử, thì các tiểu phân chất oxi hóa phải tiếp xúc với các tiểu phân chất khử. Chẳng hạn, nếu nhúng thanh kẽm vào dung dịch muối đồng, thì bề mặt thanh kẽm được phủ một lớp đồng :

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu.$$

Sau khi mỗi nguyên tử kẽm cho 2 electron, các nguyên tử kẽm sẽ bị oxi hóa và chuyển vào dung dịch, còn các ion đồng sau khi kết hợp electron sẽ bị khử ở trên thanh kẽm.

Sự chuyển các electron từ các nguyên tử kẽm sang các ion đồng xảy ra một cách hỗn loạn, vô trật tự ở những chỗ các tiểu phân tiếp xúc với nhau, khi đó đoạn đường mà các electron đi qua sẽ rất nhỏ. Muốn thu được dòng electron có định hướng cần cho quá trình oxi hóa và quá trình khử tiến hành ở các bình riêng biệt và tạo điều kiện để cho các electron chuyển từ chất khử sang chất oxi hóa một cách có trật tự theo con đường chung và dài hơn.

Chẳng hạn, có thể tiến hành quá trình oxi hóa kẽm bởi các ion đồng cả khi không có sự tiếp xúc trực tiếp giữa kẽm và các ion đồng. Để làm điều độ, người ta nhúng thanh kẽm (điện cực) vào bình đựng dung dịch muối kẽm, và nhúng thanh đồng vào bình đựng dung dịch muối đồng, rồi nối hai thanh lại bằng một dây dẫn. Khi đó, do sự khác nhau về giá trị thế điện cực, nên các electron sẽ đi theo dây dẫn từ điện cực kẽm sang

BẢNG 6

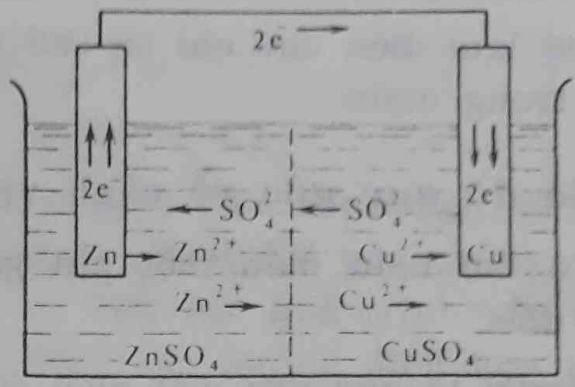
Thế (điện cực) oxi hóa - khử chuẩn của các kim loại đối với dung dịch nước ở 25°C

Dạng oxi hóa	Dạng khử	Quá trình điện cực	E, V
Li^+	Li	$Li^+ + e = Li$	-3,02
K^+	K	$K^+ + e = K$	-2,92
Ba^{2+}	Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,90
Ca^{2+}	Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,87
Na^+	Na	$Na^+ + e = Na$	-2,71
Mg^{2+}	Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,34
Be^{2+}	Be	$Be^{2+} + 2e = B$	-1,85
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,67
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,19
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76
Cr^{3+}	Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,71
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
$2H^+_{[C_{H^+} = 10^{-7}]}$	H_2	$2H^+ + 2e = H_2$	-0,41
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,39
Co^{2+}	Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,28
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,25
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,13
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
Fe^{3+}	Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,04
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2e = H_2$	0,00
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,34
Ag^+	Ag	$Ag^+ + 2e = Ag$	+0,80
Hg^{2+}	Hg	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,84
Au^{3+}	Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,42

điện cực đồng cho đến khi thiết lập được cân bằng. Để cho dòng electron đi qua liên tục cần phải đóng mạch, nghĩa là phải nối các bình phản ứng bằng một khóa điện (ống thủy tinh nạp chất điện li). Ở trường hợp này trong mạch xuất hiện dòng điện, kim của điện kế nối vào mạch sẽ bị lệch đi.

Sự chuyển các electron từ kẽm sang đồng phá hủy cân bằng giữa các kim loại và dung dịch muối của chúng – điện cực kẽm bị hòa tan, giảm khối lượng :

$Zn^{o} = Zn^{2+} + 2e$ (kẽm bị oxi hóa).



Hình 35. Sơ đồ pin ganvani kẽm – đồng.

Các ion đồng mang điện dương sẽ hút các electron chuyển từ điện cực kẽm sang điện cực đồng. Đồng sẽ được tách ra khỏi dung dịch và điện cực đồng sẽ tăng khối lượng :

$$Cu^{2+} + 2e = Cu \text{ (đồng bị khử).}$$

Tổng cộng các bán phản ứng đó, chúng ta thu được phương trình ion – phân tử của phản ứng oxi hóa – khử, nguồn phát sinh dòng điện trong pin ganvani kẽm – đồng :

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu.$$

Sơ đồ pin ganvani kẽm – đồng được trình bầy ở h.35.

Điện cực, trên bề mặt nó xẩy ra sự oxi hóa được gọi là *anôt* ; điện cực, trên bề mặt nó xẩy ra quá trình khử được gọi là *catôt*.

Vì trong pin ganvani kẽm – đồng, kẽm bị oxi hóa, nên đối với mạch trong, điện cực kẽm là anôt. Ở bề mặt của điện cực đồng xẩy ra sự khử đồng, do đó đối với mạch trong điện cực đồng là catôt.

Đối với mạch ngoài điện cực kẽm tích điện âm (các electron đi từ điện cực kẽm sang điện cực đồng). Vì vậy đối với mạch ngoài điện cực kẽm là catôt. Nó được kí hiệu bằng dấu trừ.

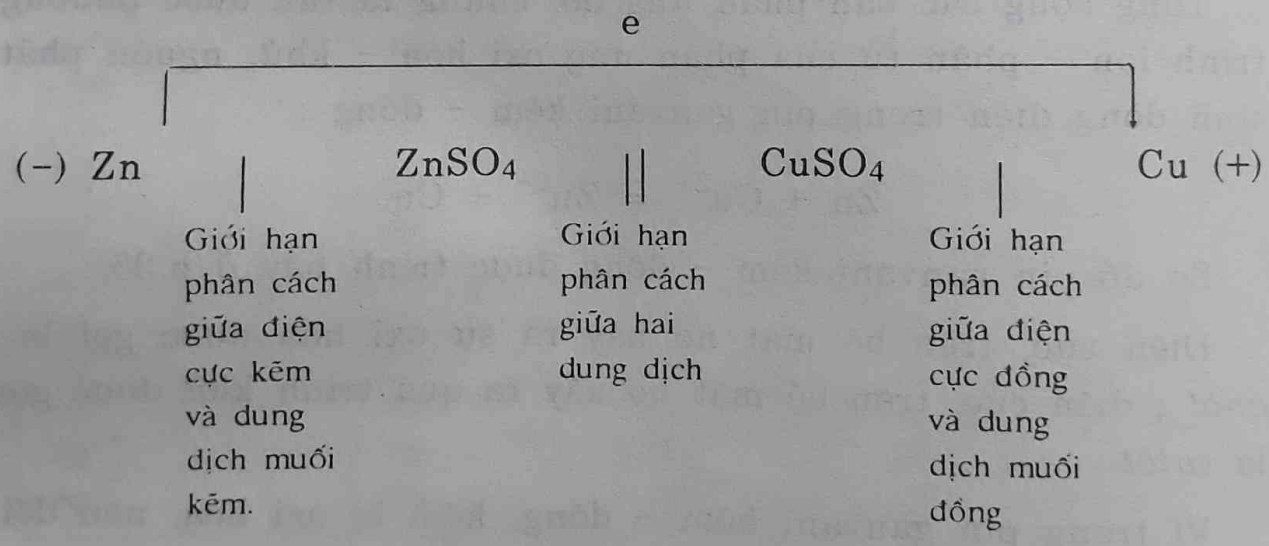
Đối với mạch ngoài điện cực đồng là anôt - các electron đi đến nó. Nó được kí hiệu bằng dấu cộng.

Để làm điện cực chỉ có thể sử dụng những kim loại không tan trong nước.

Sơ đồ quy ước về cách viết pin ganvani

Có thể biểu diễn một pin ganvani bất kì bằng một sơ đồ quy ước.

Người ta quy ước viết điện cực âm điện hơn ở bên trái. Sau đó đến dung dịch mà điện cực này nhúng vào. Tiếp theo viết dung dịch tiếp xúc với điện cực thứ hai dương điện hơn, rồi đến điện cực thứ hai. Giới hạn phân cách giữa điện cực và dung dịch được kí hiệu bằng một gạch đứng, giới hạn phân cách giữa các dung dịch khác nhau được kí hiệu bằng hai gạch đứng. Ví dụ có thể biểu diễn pin ganvani kẽm - đồng bằng sơ đồ quy ước :



Sức điện động của pin ganvani

Luôn luôn có giá trị dương và bằng hiệu các thế của hai điện cực của nó, đồng thời luôn luôn lấy thế lớn trừ đi thế nhỏ.

$$SĐĐ = E_{\text{điện cực dương}} - E_{\text{điện cực âm}}$$

Ví dụ SĐĐ của pin ganvani kẽm – đồng ở điều kiện chuẩn bằng :

$$SĐĐ = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} =$$

$$= + 0,34 - (- 0,76) = 1,1V.$$

Chúng ta viết sơ đồ pin ganvani gồm điện cực magie và điện cực kẽm nhúng trong các dung dịch nitrat 1M của chúng. Hãy xác định SĐĐ của pin ganvani và viết các quá trình xẩy ra ở các điện cực. Điện cực kẽm là điện cực dương điện hơn được chúng ta viết ở bên phải. Các electron chuyển từ kim loại magie hoạt động hơn sang kim loại kẽm kém hoạt động hơn. Vì vậy đối với mạch ngoài điện cực magie là catôt (được kí hiệu bằng dấu trừ) còn điện cực kẽm là anôt :

$$(-)\ \overbrace{Mg \mid Mg(NO_3)_2 \mid\mid Zn(NO_3)_2 \mid Zn}^{e}\ (+)$$

Là kim loại hoạt động hơn so với kẽm, magie cho electron, bị oxi hóa :

$$Mg = Mg^{2+} + 2e.$$

Các ion magie chuyển vào dung dịch. Đối với mạch trong điện cực magie là anôt. Các electron chuyển từ điện cực magie sang điện cực kẽm. Ở điện cực kẽm xẩy ra quá trình khử kẽm :

$$Zn^{2+} + 2e = \overset{o}{Zn}$$

Đối với mạch trong điện cực kẽm là catốt. Phương trình ion-phân tử của phản ứng, nguồn điện năng trong pin ganvani kẽm-magie, có dạng :

$$\overset{o}{Mg} + Zn^{2+} = Mg^{2+} + \overset{o}{Zn},$$

còn phương trình phân tử có dạng :

$$\overset{o}{Mg} + Zn(NO_3)_2 = Mg(NO_3)_2 + \overset{o}{Zn}.$$

SĐĐ của pin ganvani kẽm - magie bằng hiệu các thế điện cực kẽm (dương điện hơn) và thế điện cực magie :

$$\text{SĐĐ} = E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} - E^{o}_{Mg^{2+}/Mg} = -0,76 - (-2,34) = +1,61V.$$

Từ các phép tính đó thấy rằng các kim loại tạo thành pin ganvani càng đứng xa nhau trong dãy điện thế, thì SĐĐ của pin ganvani càng lớn, tốc độ của phản ứng hóa học càng lớn.

§59. SỰ ĐIỆN PHÂN

Nếu cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện li, thì các tiểu phân tích điện dương (cation) sẽ chuyển dịch về catôt, còn các tiểu phân tích điện âm (anion) sẽ chuyển dịch về anôt (h. 36). Khi tiếp xúc với catôt, các cation nhận electron ở nó, nghĩa là bị khử. Ví dụ khi điện phân dung dịch đồng clorua thì các ion đồng tích điện dương (cation) sẽ đi về catôt, còn các ion clo tích điện âm sẽ đi về anôt :

$$CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-$$

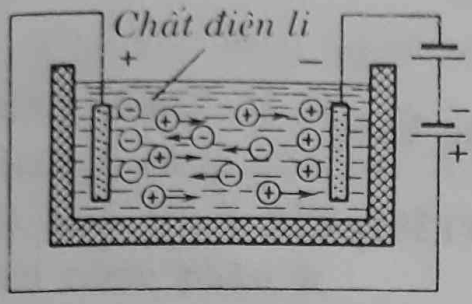
Catôt (−) $\leftarrow Cu^{2+}$ $\qquad\qquad$ $2Cl^- \rightarrow$ Anôt (+)

$Cu^{2+} + 2e = \overset{o}{Cu}$ $\qquad\qquad$ $2Cl^- = Cl_2 + 2e$

Sau khi nhận hai electron, ion đồng bị khử ở catốt đến đồng tự do, còn ion clo sau khi cho đi hai electron sẽ bị oxi hóa đến clo tự do. Do đó ở catôt luôn luôn xảy ra quá trình khử cation, còn ở anôt xảy ra quá trình oxi hóa anion.

Tập hợp các quá trình oxi hóa - khử xảy ra ở catôt và anôt khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch hoặc qua thể nóng chảy của chất điện li được gọi là *sự điện phân*. Chất điện li là chất dẫn điện loại hai. Ở quá trình điện phân catôt là chất khử, vì nó cho electron cho cation, còn anôt là chất oxi hóa, vì nó nhận electron từ anion. Các quá trình này xảy ra

dưới tác dụng của dòng điện, vì vậy chúng được gọi là quá trình hoặc các phản ứng *khử điện phân* hoặc *oxi hóa điện phân*.



Hình 36. Sơ đồ điện phân

Nhờ sự điện phân các dung dịch nước người ta điều chế được kẽm, cađimi, coban, mangan, và các kim loại khác, cũng như điều chế được flo, clo, kali hiđroxit và nhiều chất khác. Các chất được điều chế bằng sự điện phân thường có độ tinh khiết cao.

Lượng chất được tạo thành hoặc mất đi phụ thuộc vào điện lượng đi qua (Q).

Định luật Farađay thứ nhất

Khối lượng các chất thoát ra ở catôt và anôt (hoặc được tạo thành ở vùng catôt và vùng anôt) tỉ lệ với điện lượng đi qua dung dịch hoặc qua thể nóng chảy :

$$m = kQ,$$

k là hệ số tỉ lệ, hoặc đương lượng điện hóa. Nếu điện lượng đi qua bằng 1 culông (Q = 1 C) , thì $m = k$. Do đó, đương lượng điện hóa (k) về trị số bằng khối lượng chất thoát ra khi cho 1 *C* điện đi qua.

Định luật Farađay thứ hai

Những lượng điện bằng nhau khi điện phân sẽ cho thoát ra những lượng tương đương các chất khác. Do đó, để thoát ra được một đương lượng gam của một chất bất kì cần tốn cùng một lượng điện. Số này được gọi là số Faraday.

Số Faraday (F) bằng tích số của số Avogadro và điện tích của electron.

$$F = \underset{\text{Số Avogadro}}{N} \cdot \underset{\text{điện tích của electron}}{e} = 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}6022 \cdot 10^{-19}C = 96485C.$$

Muốn thoát ra một đương lượng gam chất cần cho đi qua dung dịch 96485C điện. Có nghĩa là đương lượng điện hóa bằng đương lượng gam chất chia cho số Faraday :

$$k = \frac{D}{F}$$

Ví dụ đương lượng điện hóa của bạc bằng :

$$k_{Ag} = \frac{107,868}{96485} = 0,0011281 g/C.$$

của kẽm bằng

$$k_{Zn} = \frac{65,38}{2 \cdot 96485} = 0,0003281 g/C.$$

Các định luật Faraday có ý nghĩa rất lớn khi tiến hành những phép tính có liên quan với sự điện phân.

Sự điện phân các dung dịch nước

Các yếu tố khác nhau sau đây có ảnh hưởng lớn đến quá trình điện phân và đến tính chất của các sản phẩm cuối : bản chất của dung môi, vật liệu làm điện cực, mật độ dòng trên các điện cực v.v... Ở những điều kiện như nhau khác, các ion kim loại bị khử trên catôt càng dễ, khi kim loại càng kém hoạt động và khi nó nằm càng về bên dưới trong dãy điện thế.

Từ dung dịch nước của các muối, các ion hiđro phải bị khử dễ hơn những ion kim loại nằm trước hiđro trong dãy điện thế. Nhưng vì nồng độ các ion hiđro trong nước không đáng kể ($[H^+] = 10^{-7}$ *mol/l* và vì những yếu tố khác (ví dụ vật liệu làm catôt), nên thế thoát của hiđro âm hơn so với thế thoát của mangan, kẽm, sắt và của các kim loại tiếp theo. Vì vậy, khi điện phân dung dịch muối trong nước của những kim loại nằm *sau nhôm* trong dãy điện thế (ví dụ $MnSO_4$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$ v.v...) thì kim loại sẽ bị khử ở catôt :

$$Fe^{2+} + 2e = \overset{o}{Fe},$$

$$Zn^{2+} + 2e = \overset{o}{Zn}.$$

Chỉ khi điện phân dung dịch nước của các muối kim loại kiềm (NaCl, K_2SO_4 v. v...), các muối kim loại kiềm thổ ($CaCl_2$, $BaCl_2$), cũng như các muối magie và nhôm thì ở catôt mới xảy ra quá trình khử hiđro do các ion H^+ tự do được tạo thành khi nước phân li :

$$2H^+ + 2e = 2H \rightarrow H_2.$$

Vì nồng độ các ion H^+ rất nhỏ ($[H^+] = 10^{-7}$), nên quá trình khử hiđro xảy ra do các phân tử nước không phân li, đầu tích điện dương của lưỡng cực nước bị hút về phía catôt tích điện âm. Hiđro bị khử, còn ở vùng catôt tích tụ các nhóm hiđroxyl :

$$2H_2O + 2\ e = H_2 + 2OH^-.$$

Ở anôt xảy ra quá trình oxi hóa. Khi điện phân các chất, người ta sử dụng các điện cực trơ (grafit, platin), chúng không bị biến đổi trong quá trình điện phân, và sử dụng các anôt tan được (làm bằng kẽm, niken, bạc đồng và các kim loại khác), nghĩa là chúng bị oxi hóa trong quá trình điện phân dễ dàng hơn so với các anion.

Khi điện phân dung dịch nước các muối của những axit không chứa oxi (HI, HCl, HBr, H_2S v.v...), ở anốt trơ xảy ra sự oxi hóa anion :

$$2Br^- = 2Br + 2e \rightarrow Br_2 + 2e.$$

Khi điện phân dung dịch nước các muối của những axit chứa oxi (H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 v.v....), ở anôt trơ các ion hiđroxyl của nước bị oxi hóa :

$$4OH^- = 4OH + 4e.$$

Các nhóm hiđroxyl trung tính rất không bền và ngay lập tức bị phân hủy cho oxi và nước thoát ra :

$$4OH = 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Nước chứa một lượng rất nhỏ các ion OH^- $[OH^-] = 10^{-7} mol/l$. Vì vậy quá trình oxi hóa xảy ra được là do sự hút đầu âm của lưỡng cực nước về anôt tích điện dương. Oxi cho electron, bị oxi hóa và thoát ra ở anôt :

$$2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e.$$

Các ion hiđro tích tụ lại ở vùng anôt.

Như vậy, khi điện phân muối của các axit chứa oxi Na_2SO_4, $CuSO_4$, $Fe(NO_3)_3$, K_3PO_4 v.v..., thì ở điện cực trơ oxi sẽ bị oxi hóa.

Chúng ta xét sơ đồ điện phân dung dịch nước của một số muối :

1. *Điện phân dung dịch kẽm clorua trong nước với anôt không tan.*

Dung dịch kẽm clorua chứa các ion kẽm Zn^{2+}, các ion clo Cl^- và rất ít các ion hiđro H^+ và hiđroxyl OH^- do nước phân li :

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^-,$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-.$$

Dưới tác dụng của dòng điện các ion kẽm đi về catôt, còn các ion clo đi về anốt. Khi mỗi ion kẽm nhận hai electron từ catôt, các ion kẽm bị khử đến kim loại tự do. Kẽm kim loại thoát ra ở catôt.

Các ion clo phóng điện dễ hơn các nhóm hiđroxyl, vì vậy khi bị hút về anôt và khi cho các electron của mình, chúng bị oxi hóa đến clo tự do. Quá trình điện phân $ZnCl_2$ có thể biểu diễn như sau :

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^-$$

Catôt (–) $\leftarrow Zn^{2+}$	$2Cl^- \rightarrow$ (+) Anôt
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	$2Cl^- = 2Cl + 2e = Cl_2 + 2e$
sản phẩm của quá trình khử	sản phẩm của quá trình oxi hóa.

Từ sơ đồ thấy rằng kẽm và clo tự do là các sản phẩm điện phân dung dịch nước của kẽm clorua với điện cực trơ.

2. *Điện phân natri bromua.* Dung dịch natri bromua chứa các ion natri và brom :

$$NaBr \rightleftharpoons Na^+ + Br^-.$$

Các ion natri đi về catôt, còn các ion brom đi về anôt. Natri là kim loại rất hoạt động, nó có thế thoát lớn hơn rất nhiều so với hiđro. Không thể tách natri ra từ dung dịch nước dưới dạng kim loại. Vì vậy ở catôt xảy ra quá trình khử hiđro, còn ở anôt brom bị oxi hóa.

Catot (−) ← $2Na^+$ $\qquad\qquad$ $2Br^-$ → (+) Anôt

$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$ $\qquad$ $2Br^- = 2Br + 2e = Br_2 + 2e$

Ở vùng catôt tích tụ các ion natri và các ion hiđroxyl, nghĩa là tạo thành dung dịch NaOH.

3. *Điện phân kali sunfat.* Trong dung dịch kali sunfat có các ion kali, chúng phóng điện khó hơn các ion hiđro, và các anion sunfat phức tạp chứa oxi, chúng phóng điện khó hơn các ion hiđroxyl. Vì vậy khi cho dòng điện đi qua thì ở catôt xẩy ra sự khử hiđro, còn ở anôt xẩy ra sự oxi hóa oxi của các phân tử nước.

$$2K_2SO_4 \rightleftharpoons 4K^+ + 2SO_4^{2-}$$

Catôt (−) ← $4K^+$ $\qquad\qquad$ $2SO_4^{2-}$ → (+) Anôt

$4H_2O + 4e = 2H_2 + 4OH^-$ $\qquad$ $2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e$

Từ sơ đồ vừa nêu trên thấy rằng quá trình điện phân dung dịch kali sunfat dẫn đến quá trình điện phân nước. Khi đó dung dịch KOH được tạo thành ở vùng catôt, còn ở vùng anôt là dung dịch H_2SO_4.

Sự điện phân được áp dụng rộng rãi để tinh chế kim loại khỏi các tạp chất. Quá trình này được gọi là sự tinh luyện bằng điện phân. Khi tinh luyện kim loại bằng điện phân người ta sử

dụng các anôt tan (bị hòa tan khi điện phân). Anôt là kim loại chứa tạp chất, ví dụ niken chứa tạp chất kẽm, đồng, bạc, còn chất điện li là muối tan của kim loại đó.

Thế đặt vào các điện cực được chọn sao cho kim loại bị oxi hóa, chuyển vào dung dịch, còn tạp chất của các kim loại kém hoạt động hơn không tan được, mà kết tủa ở anôt dưới dạng bùn.

4. *Điện phân niken sunfat khi sử dụng anôt trơ.* Trong dung dịch niken sunfat có các ion Ni^{2+} và SO_4^{2-} :

$$2NiSO_4 \rightleftharpoons 2Ni^{2+} + 2SO_4^{2-}$$

Catôt (−) ← $2Ni^{2+}$ $\qquad\qquad$ $2SO_4^{2-}$ → (+) Anôt

$2Ni^{2+} + 4e = 2\overset{o}{Ni}$ $\qquad\qquad$ $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$

Ở catôt các ion niken nhận electron bị khử. Ở anôt trơ xảy ra quá trình oxi hóa oxi của nước. Số electron cho anôt và nhận từ catôt phải bằng nhau, vì vậy các hệ số cần phải gấp đôi.

Khi điện phân dung dịch nước niken sunfat bằng anôt trơ, thì axit sunfuric được tích tụ ở vùng anôt.

Nếu sử dụng anôt niken tan, thì xảy ra sự hòa tan anôt, tức sự oxi hóa niken, vì thế oxi hóa của niken (kim loại) nhỏ hơn thế oxi hóa của oxi hoặc của một phi kim bất kì khác (clo, brom, iot). Có bao nhiêu niken bị khử ở catôt, thì có bấy nhiêu niken bị oxi hóa, tức có bấy nhiêu niken chuyển vào dung dịch khi hòa tan anôt :

Catôt (−) → Ni^{2+} $\qquad\qquad$ (+) Anôt $\overset{o}{Ni}$

$Ni^{2+} + 2e = \overset{o}{Ni}$ $\qquad\qquad$ $Ni = Ni^{2+} + 2e$

Khi sử dụng anôt tan, nồng độ muối niken trong dung dịch thực tế là không đổi.

Sự tinh luyện bằng điện phân được sử dụng để tinh chế đồng, niken, chì, bạc và các kim loại khác khỏi các tạp chất.

Đôi khi bùn chứa các tạp chất kim loại quý đã bù lại tất cả các chi phí của sản xuất.

Sự điện phân chất nóng chảy

Các kim loại hoạt động, ví dụ liti, natri, canxi được điều chế bằng cách điện phân các muối nóng chảy của chúng. Thường thường để điện phân người ta sử dụng thể nóng chảy của clorua kim loại (hoặc hỗn hợp các clorua nóng chảy), chúng có các nhiệt độ nóng chảy thấp hơn so với các muối khác. Ở trạng thái nóng chảy, đa số muối gồm các ion, có khả năng di chuyển giống như các ion trong dung dịch. Khi điện phân muối nóng chảy của các kim loại hoạt động, thì kim loại bị khử ở catôt.

Có thể hình dung sơ đồ điện phân canxi clorua nóng chảy như sau :

$$CaCl_2 \underset{\text{nóng chảy}}{\rightleftharpoons} Ca^{2+} + 2Cl^-.$$

(−)Catôt : $Ca^{2+} + 2e = Ca$ (+)Anôt : $2Cl^- = \overset{o}{Cl_2}\uparrow + 2e$

Sự điện phân các dung dịch và các chất nóng chảy có tầm quan trọng to lớn trong kĩ thuật. Sự điện phân được sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật mạ điện và đúc điện. Sự điện phân còn được sử dụng trong nhiều quá trình kĩ thuật... điều chế clo và kiềm, một số muối v.v... và trong nhiều trường hợp khác.

§60 . SỰ ĂN MÒN

Sự ăn mòn là quá trình phân hủy tự phát các kim loại hoặc các hợp kim dưới tác dụng của môi trường xung quanh. Phổ biến nhất là sự ăn mòn hóa học và sự ăn mòn điện hóa học. *Sự ăn mòn hóa học* là sự phá hủy bề mặt kim loại dưới tác dụng của oxi, hiđro sunfat hoặc các khí khác không có hơi ẩm.

Do đó sự ăn mòn hóa học đôi khi còn được gọi là sự ăn mòn do chất khí. Các kim loại khi nhiệt luyện, thiết bị lò, các chi tiết của động cơ đốt trong và các thiết bị khác làm việc ở điều kiện nhiệt độ cao chịu sự ăn mòn do chất khí. Khi đó trên bề mặt kim loại tạo thành màng oxit, màng sunfua hoặc các hợp chất khác. *Sự ăn mòn do khí quyển* trong không khí ẩm ở nhiệt độ thường đưa lại những tổn hại rất to lớn cho nền kinh tế thế giới. Trong không khí ẩm bề mặt kim loại bị một lớp nước mỏng bao phủ, trong đó hòa tan oxi và những khí khác có trong khí quyển. Dưới tác dụng của oxi không khí trên bề mặt kim loại tạo thành màng oxit. Nếu tạo thành màng oxit, bền chắc, thì kim loại không bị oxi hóa tiếp tục. Ví dụ, các màng oxit nhôm, crom, niken, kẽm và các kim loại khác bảo vệ được kim loại khỏi bị ăn mòn. Ở một số kim loại, đặc biệt ở sắt và các hợp kim của nó (gang, thép) lớp oxit xốp tạo thành không bảo vệ được kim loại khỏi sự oxi hóa tiếp tục. Chẳng hạn, khi sắt bị gỉ, thì trên bề mặt nó tạo thành một số lớp oxit xốp có thành phần thay đổi :

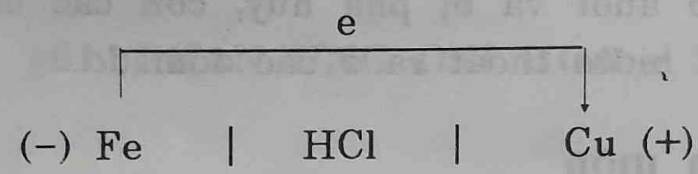
$$(x + 2y)\ Fe + zO_2 + mH_2O \longrightarrow xFeO\ .\ y\ Fe_2O_3\ .\ mH_2O.$$

Sắt tinh khiết (ví dụ sắt thiên thạch) không bị gỉ trong không khí ngay cả khi có mặt khí ẩm.

Trong công nghiệp, chủ yếu người ta sử dụng các kim loại có chứa những tạp chất khác nhau. Sau khi hòa tan CO_2 và các khí khác, màng nước mỏng trên bề mặt kim loại sẽ trở thành chất điện li. Khi có mặt chất điện li, kim loại và các tạp chất sẽ tạo thành nhiều cặp ganvani - nhiều vi pin ganvani. Các electron sẽ chuyển từ kim loại hoạt động hơn sang kim loại kém hoạt động hơn (kim loại hoạt động hơn bị oxi hóa). Ở bề mặt của kim loại kém hoạt động hơn hiđro sẽ bị khử. Các quá trình điện hóa xảy ra khi đó sẽ xúc tiến việc phá hủy kim loại. Vì vậy sự ăn mòn này được gọi là *sự ăn mòn điện hóa học*. Cường độ ăn mòn phụ thuộc vào độ ẩm của không

khí và các tạp chất có mặt. Tốc độ phá hủy kim loại càng lớn khi thế điện cực của các kim loại tiếp xúc càng khác nhau nhiều và khi độ ẩm không khí càng lớn. Khi độ ẩm tương đối của không khí khoảng 65% , thì cường độ ăn mòn kim loại nhỏ. Độ ẩm này được gọi là độ ẩm tới hạn. Ở độ ẩm cao hơn cường độ ăn mòn sắt và các hợp kim của nó tăng lên.

Chúng ta xét những quá trình xẩy ra khi ăn mòn sắt có chứa các tạp chất đồng, nếu thanh sắt tiếp xúc với dung dịch chất điện li hòa tan hiđroclorua. Các vi pin gavani được tạo thành ở những chỗ sắt tiếp xúc với tạp chất đồng trong dung dịch HCl có thể trình bày bằng sơ đồ :



Sắt là kim loại hoạt động hơn sẽ đưa các ion của mình vào dung dịch, sẽ bị oxi hóa và đối với mạch trong nó là anốt :

$$Fe = Fe^{2+} + 2\,e$$

Các electron chuyển từ sắt đến tạp chất đồng. Vì vậy đối với mạch ngoài sắt là catôt. Các ion hiđro được hút về bề mặt của các tạp chất đồng, nơi có dư electron :

$$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$$

Khi nhận electron, các ion hiđro bị khử và hiđro thoát ra trên bề mặt của những đốm đồng. Tốc độ phá hủy sắt tăng lên rất mạnh khi có mặt chất điện li. Phương trình ion – phân tử của quá trình này có dạng :

$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + \overset{o}{H_2}\uparrow$$

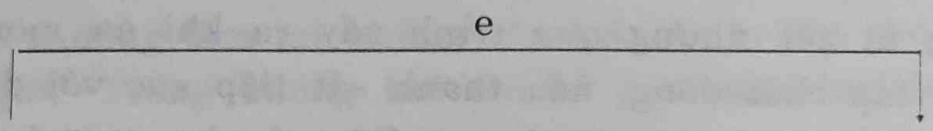
hoặc dưới dạng phân tử

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow.$$

Sắt diclorua được tạo thành sẽ tan trong nước, do đó càng xúc tiến mạnh quá trình ăn mòn tiếp tục kim loại.

Tạp chất chính của sắt trong thép là sắt cacbua Fe_3C.

Sắt cacbua có hoạt tính nhỏ hơn sắt. Vì vậy có thể hình dung các vi pin ganvani được tạo thành bằng sơ đồ.



(-) Fe | (chất điện li : H_2O + các khí tan) | Fe_3C (+)

Cũng như trong trường hợp trước, ở đây đối với mạch trong sắt đóng vai trò anôt và bị phá hủy, còn các đốm xementit (Fe_3C) là catôt : hiđro thoát ra ở các đốm đó.

Sự chống ăn mòn

Sự ăn mòn đưa lại những tổn hại lớn cho nền kinh tế. Lượng kim loại mất đi hàng năm do sự ăn mòn đến 20%. Những phương tiện to lớn đã được sử dụng để sửa chữa thiết bị và để thay thế các chi tiết bị ăn mòn.

Để chống ăn mòn cần phải bảo vệ bề mặt kim loại tránh tiếp xúc với khí quyển, hoặc điều chế một màng bền chắc chống ăn mòn trên bề mặt kim loại. Trong trường hợp thứ nhất bề mặt kim loại được phủ sơn, men hoặc bôi dầu mỡ, để không cho kim loại tiếp xúc với môi trường xâm thực. Ở trường hợp sau để bảo vệ cho kim loại không bị ăn mòn người ta mạ crom, mạ nhôm, hoặc tạo các màng nitrua, cacbua, silixua và các hợp chất khác. Người ta áp dụng rộng rãi sự mạ anôt (bằng kim loại hoạt động hơn), ví dụ mạ kẽm cho sắt cũng như sự mạ catôt (bằng kim loại kém hoạt động hơn), ví dụ mạ thiếc và mạ niken cho sắt.

Hàng năm lượng thép không gỉ được sản xuất càng tăng lên, thép này chứa những chất phụ gia đặc biệt tạo cho thép các tính chất chống ăn mòn. Thường người ta đưa vào dung dịch

có tác dụng xâm thực lên lớp mạ kim loại những chất làm chậm tác dụng của môi trường xâm thực đi hàng chục, thậm chí hàng trăm lần. Chất như thế được gọi *là chất ức chế*.

Ở những môi trường đã điện tốt, để chống ăn mòn kim loại người ta sử dụng *thiết bị bảo vệ*. Thiết bị này được chế tạo bằng kim loại hoạt động hơn. Khi bảo vệ các thiết bị bằng thép (ví dụ vỏ tầu biển) thường người ta sử dụng kẽm. Khi thiết bị bảo vệ chưa bị phá hủy, thì thiết bị cần phải bảo vệ sẽ chưa bị ăn mòn.

§61. PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

Thuật ngữ oxi hóa - khử xuất hiện trong hóa học từ khi người ta cho rằng quá trình oxi hóa là quá trình kết hợp oxi, còn quá trình khử là quá trình cho oxi :

$2Mg + O_2 = 2MgO$ (magie bị oxi hóa).

$CuO + H_2 = Cu + H_2O$ (đồng bị khử).

Về sau người ta xác định được rằng các phản ứng oxi hóa - khử kèm theo sự chuyển electron từ nguyên tố này sang nguyên tố khác. Chẳng hạn, khi magie cháy trong oxi thì electron chuyển từ các nguyên tử magie sang các nguyên tử oxi, magie bị oxi hóa. Trong magie oxit kiểu ion của liên kết hóa học chiếm ưu thế. Trong mạng tinh thể MgO có các ion Mg^{2+} và O^{2-}. Do đó sự oxi hóa là quá trình cho electron. Oxi là chất oxi hóa sẽ lấy các electron.

Khi đốt nóng đồng oxit trong dòng hiđro, các ion đồng sẽ nhận electron từ hiđro, đồng sẽ bị khử. Có nghĩa sự khử là quá trình kết hợp electron. Trong quá trình phản ứng chất khử cho electron và bị oxi hóa. Các quá trình oxi hóa và khử xảy ra

đồng thời ; nếu chất này bị oxi hóa, thì chất kia nhất thiết phải bị khử, vì nguyên tố này cho electron thì nguyên tố kia nhận electron đó. Mối liên hệ khăng khít tương hỗ đó giữa quá trình oxi hóa và quá trình khử quyết định tên gọi của phản ứng : phản ứng oxi hóa - khử. Các hợp chất với kiểu liên kết hóa học bất kì có thể được tạo thành trong quá trình oxi hóa - khử.

Những người đặt nền móng cho thuyết electron-ion về các phản ứng oxi hóa - khử là L. V.Pixarzepxki, Ia.I. Mikhailencô, N.A.Silôp và A.M.Berkengemơ.

Các quá trình oxi hóa - khử có tầm quan trọng to lớn. Sự cháy, sự thối rữa, sự cháy âm ỉ, sự thở, sự trao đổi chất, sự hút khí cacbonic bởi cây cối và quá trình sinh học khác là các phản ứng oxi hóa - khử. Các phản ứng oxi hóa - khử là cơ sở của nhiều quá trình kĩ thuật : điều chế các kim loại và phi kim từ các hợp chất của chúng, điều chế amoniac, axit nitric, axit sunfuric, sản xuất các vật liệu xây dựng, thuốc men và các sản phẩm khác. Chúng là cơ sở của nhiều phương pháp phân tích hóa học xác định các chất khác nhau.

Trong đa số trường hợp, các phản ứng oxi hóa - khử với sự tham gia của các chất vô cơ có kèm theo sự thay đổi trạng thái hóa trị của các nguyên tố. Ví dụ :

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2,$$

$$ZnO + C = Zn + CO,$$

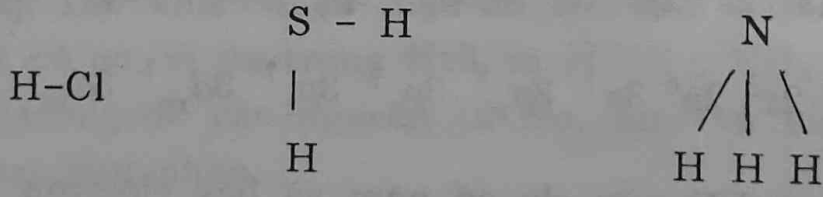
$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Hóa trị hợp thức của nguyên tố là con số cho biết nguyên tử của nó có thể kết hợp (hoặc thay thế trong các hợp chất) với bao nhiêu nguyên tử của nguyên tố hóa trị một. Người ta quy ước lấy hóa trị của hiđro làm đơn vị hóa trị. Ví dụ trong HCl clo hóa trị một, trong H_2S lưu huỳnh hóa trị hai, trong NH_3 nitơ hóa trị ba.

Vì liên kết hóa học mới thường xuất hiện trong quá trình của mỗi phản ứng hóa học, nên có thể xem khái niệm "hóa trị của nguyên tố" là khả năng nguyên tử của nó tạo thành các liên kết hóa học.

Theo phương pháp liên kết hóa trị, liên kết hóa học có thể được tạo thành khi có mặt các electron độc thân ở các nguyên tố tương tác. Khi đó, hóa trị của nguyên tố trong hợp chất được quyết định bởi số cặp electron chung hình thành khi các electron của những nguyên tử khác nhau ghép đôi lại.

Chẳng hạn, trong phân tử HCl giữa hiđro và clo tạo thành một cặp electron chung H : $\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$:. Trong phân tử H_2S nguyên tử lưu huỳnh tạo thành hai cặp electron chung với hai nguyên tử hiđro H : $\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}}$: H, trong phân tử NH_3, nguyên tử nitơ tạo thành ba cặp electron chung với ba nguyên tử hiđro H : $\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$: H. Nếu kí hiệu một cặp electron chung bằng một gạch, thì công thức đồ thị của HCl, H_2S và NH_3 được trình bày như sau :



Nhiều nguyên tố, ví dụ clo, crom, mangan, lưu huỳnh có hóa trị thay đổi khi nguyên tử chuyển sang trạng thái kích thích. Trong đa số trường hợp hóa trị cao của nguyên tố được quyết định bởi số electron hóa trị và bằng số thứ tự của nhóm*. Ví

---

* Có ngoại lệ đối với nguyên tố *d* của các nhóm I và VIII, các lantanoit và actinoit.

dụ, clo có bảy electron hóa trị và nằm ở nhóm thứ bảy của hệ thống tuần hoàn D.I. Mendeleep : $_{17}Cl : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$. Các electron $3s^2$ *và* $3p^5$ được gọi là các electron hóa trị. Hóa trị cao nhất của clo theo oxi bằng bảy. Ở trạng thái bình thường nguyên tử clo có một electron độc thân (trong số bảy electron có sáu electron đã ghép đôi) và chỉ có thể tạo thành một liên kết hóa trị.

$$_{17}Cl : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^{\uparrow\downarrow}\ 3p_x^{\uparrow\downarrow}\ 3p_y^{\uparrow\downarrow}\ 3p_z^{\uparrow}$$

Chẳng hạn, trong H – Cl và H – O – Cl clo có hóa trị một.

Khi nguyên tử clo chuyển sang trạng thái kích thích thì các electron hóa trị đã ghép đôi của các obitan 3*s* và 3*p* sẽ được tách ra và chuyển sang các obitan 3*d* tự do :

$$_{17}Cl^* : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s_s^{\uparrow\downarrow}\ 3p_x^{\uparrow\downarrow}\ 3p_y^{\uparrow}\ 3p_z^{\uparrow}\ 3d_{xy}^{\uparrow}.$$

Ở trạng thái kích thích này nguyên tử clo có ba electron độc thân và có thể tạo thành ba liên kết hóa học. Chẳng hạn, trong $HClO_2$ clo có hóa trị ba (H – O – Cl = O).

Tùy thuộc vào năng lượng được hấp thụ, nguyên tử clo có thể có các trạng thái kích thích khác :

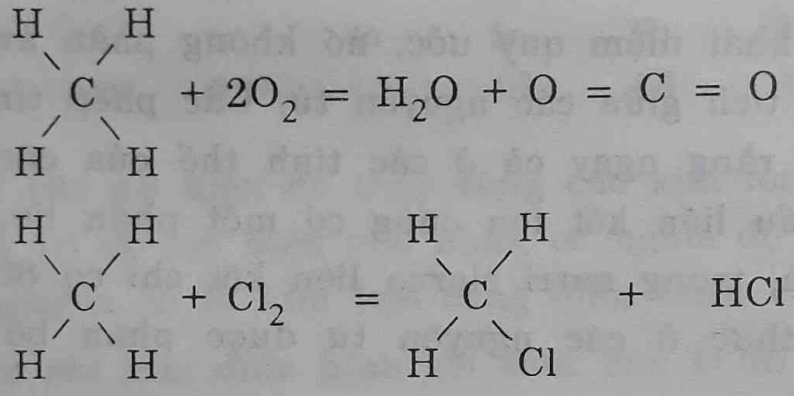
$$_{17}Cl^* : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^{\uparrow\downarrow}\ 3p_x^{\uparrow}\ 3p_y^{\uparrow}\ 3p_z^{\uparrow}\ 3d_{xy}^{\uparrow}\ 3d_{xz}^{\uparrow},$$

$$_{17}Cl^* : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^{\uparrow}\ 3p_x^{\uparrow}\ 3p_y^{\uparrow}\ 3p_z^{\uparrow}\ 3d_{xy}^{\uparrow}\ 3d_{xz}^{\uparrow}\ 3d_{yz}^{\uparrow}.$$

Ở các trạng thái này clo có năm và bảy electron độc thân, có thể tạo thành năm và bảy liên kết hóa học. Chẳng hạn, trong $HClO_3$ và $HClO_4$ clo có hóa trị theo oxi tương ứng là năm và bảy ($H-O-Cl\overset{=O}{\underset{=O}{}}$ và $H-O-Cl\overset{=O}{\underset{=O}{=O}}$).

Các ví dụ này cho thấy rằng hóa trị của nguyên tố được xác định bởi số liên kết hóa học (số cặp electron chung), nhưng không cho thấy rõ sự dịch chuyển các cặp electron được hình thành.

Trong khi đó các phản ứng oxi hóa - khử với sự tham gia của các chất hữu cơ xảy ra mà hóa trị của cacbon không bị thay đổi. Chúng ta viết phương trình của các quá trình cháy và clo hóa metan dưới dạng có thể thấy rõ số liên kết hóa học được hình thành bởi nguyên tử cacbon trước và sau phản ứng :



Từ sơ đồ này thấy rằng khi hai phản ứng oxi hóa- khử này xảy ra, số liên kết hóa học được hình thành bởi nguyên tử cacbon không bị thay đổi. Khi xảy ra sự oxi hóa- khử, chỉ có vị trí của các cặp electron dùng chung trong các phân tử CO_2 và CH_3Cl bị thay đổi so với phân tử CH_4.

Sự sắp xếp khác nhau mặt độ electron xẩy ra cả ở nhiều hợp chất vô cơ, ví dụ trong HCl và HOCl ; NH_3 và HNO_2, KH và HCl, trong đó các nguyên tử clo, nitơ và hiđro tương ứng có hóa trị như nhau.

Chẳng hạn, trong HCl và H - O - Cl clo có hóa trị một, nó tạo thành một liên kết hóa học. Nhưng trong HCl nguyên tử clo kéo cặp electron được tạo thành ra xa nguyên tử hiđro. Trong H - O - Cl nguyên tử oxi âm điện hơn kéo cặp electron chung được tạo thành giữa nguyên tử clo và oxi ra xa nguyên tử clo.

Vì vậy, để đặc trưng cho các phản ứng oxi hóa- khử người ta sử dụng khái niệm quy ước *"số oxi hóa" (mức oxi hóa)*, khái niệm này chú ý đến sự phân bố lại mật độ electron trong quá trình phản ứng oxi hóa - khử.

Hiện nay, phản ứng kèm theo sự biến đổi mức oxi hóa của các nguyên tố được gọi là phản ứng oxi hóa - khử.

Số oxi hóa của nguyên tố là điện tích quy ước xuất hiện ở nguyên tử, nếu như các cặp electron sở hữu chung hoàn toàn chuyển sang nguyên tố âm điện hơn.

Số oxi hóa là khái niệm quy ước, nó không phản ảnh sự phân bố thực điện tích giữa các nguyên tử. Các phép tính cơ lượng tử cho thấy rằng ngay cả ở các tinh thể của các hợp chất nhị tố với kiểu liên kết ion cũng có một phần liên kết cộng hóa trị. Ví dụ, trong natri clorua liên kết chỉ có 80% là ion và điện tích thực ở các nguyên tử được phân bố như sau : $\overset{+\,0,8}{Na}\overset{-\,0,8}{Cl}$

Trong những hợp chất với liên kết cộng hóa trị phân cực, ví dụ trong hiđroclorua điện tích thực ở các nguyên tử hiđro và clo nhỏ hơn rất nhiều và tương ứng bằng $\overset{+\,0,17}{H}\overset{-\,0,17}{Cl}$

Khi tăng hóa trị của nguyên tố thì phần trăm liên kết ion, giảm, liên kết trở thành ưu thế cộng hóa trị.

Độ âm điện của nguyên tố (đại lượng tính đến năng lượng ion hóa và ái lực của các nguyên tử đối với electron) đặc trưng cho khả năng nguyên tố hút các cặp electron chung khi hình thành liên kết hóa học.

Độ âm điện tương đối của một số nguyên tố (độ âm điện của Flo được L.pao linh coi bằng 4)

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,98	1,5	2,0	2,5	3,07	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,2	1,6	1,9	2,2	2,6	3,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,8	2,0	2,1	2,5	2,8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,89	0,99	1,5	1,7	1 8	2,1	2,6

Từ các dữ kiện đó thấy rằng các kim loại đứng đầu chu kì có giá trị độ âm điện nhỏ nhất, có nghĩa độ âm điện càng nhỏ, khi nguyên tố là kim loại càng điển hình.

Các phi kim điển hình kết thúc chu kì có giá trị độ âm điện cực đại.Như vậy, nguyên tố là phi kim càng điển hình, thì nó hút cặp electron chung càng mạnh và điều đó có nghĩa là độ âm điện của nó càng lớn.

Đối với các nguyên tố của cùng phân nhóm, độ âm điện giảm chút ít khi tăng điện tích hạt nhân.

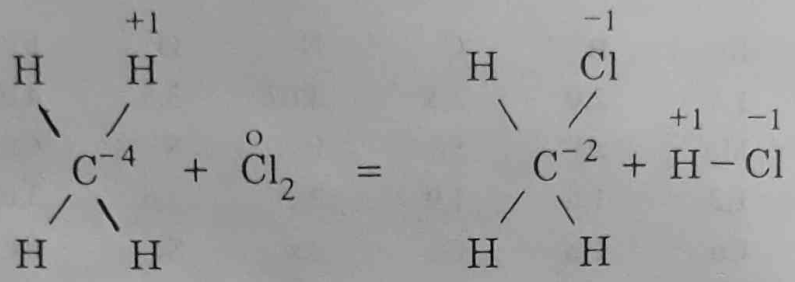
Sử dụng đại lượng độ âm điện của các nguyên tố, có thể xác định được sự chuyển dịch mật độ electron trong liên kết hóa học và tìm được số oxi hóa cho các nguyên tố trong những hợp chất có kiểu liên kết hóa học bất kì.

Người ta quy số oxi hóa dương cho nguyên tố có giá trị độ âm điện nhỏ, và số oxi hóa âm cho nguyên tố có giá trị độ âm điện lớn.

Chẳng hạn, khi tính đến độ âm điện của các nguyên tố trong các hợp chất đã xét ở trên, cần viết các số oxi hóa sau đây cho clo, nitơ và hiđro.

$\overset{-1}{HCl}$, $\overset{+1}{HOCl}$, $\overset{-3}{NH_3}$, $\overset{+3}{HNO_2}$, $\overset{-1}{KH}$, $\overset{+1}{HCl}$.

Tính quy ước của khái niệm "số oxi hóa" được thấy rõ ở ví dụ phản ứng metan tương tác với clo :



Khi thay thế một nguyên tử hiđro bằng một nguyên tử clo thì số oxi hóa của cacbon trong phân tử metan tăng lên hai đơn vị.

Thường thường có thể xác định được số oxi hóa của các nguyên tố, xuất phát từ sự phân bố các nguyên tố cùng tạo nên liên kết hóa học trong hệ thống tuần hoàn Đ. I.Menđeleep.

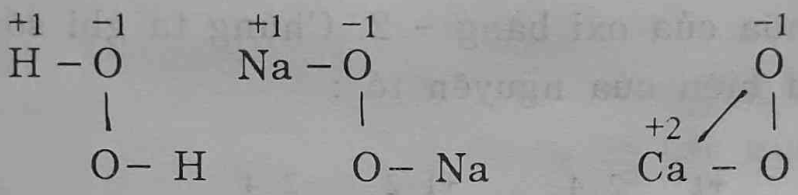
Ở các đơn chất số oxi hóa của các nguyên tố bằng không : $\overset{0}{H_2}$, $\overset{0}{N_2}$, $\overset{0}{Cl_2}$. Các cặp electron chung hình thành giữa các nguyên tử của cùng một nguyên tố nằm cách đều các hạt nhân của hai nguyên tử.

Số oxi hóa của các kim loại luôn luôn có giá trị dương. Trong các hợp chất với kiểu liên kết ion số oxi hóa của các kim loại bằng điện tích các ion của chúng. Ví dụ, trong KCl, $CuSO_4$ $FeCl_3$ số oxi hóa của kali, đồng và sắt tương ứng bằng + 1, +2 và + 3.

Trong các hợp chất với phi kim mức oxi hóa của hiđro trong đa số trường hợp bằng + 1 : $\overset{+1\,-1}{HI}$, $\overset{+1\,-2}{H_2O}$, $\overset{-4\,+1}{CH_4}$. Ở các hiđrua kim loại, số oxi hóa của hiđro bằng - 1 $\overset{+1-1}{NaH}$, $\overset{+2-1}{CaH_2}$

Số oxi hóa của oxi trong tất cả các hợp chất (trừ các peoxit, supeoxit và các hợp chất của oxi với flo) bằng - 2 : $\overset{+2-2}{CaO}$, $\overset{+1\,+1\;\;-2}{NaHCO_3}$, $\overset{+2\,-2\;\;\;\;-2}{Cu(OH)NO_3}$.

Ở hiđro peoxit và ở peoxit của các kim loại số oxi hóa của oxi bằng - 1. Ví dụ : $\overset{+1\,-1}{H_2O_2}$, $\overset{+1\,-1}{Na_2O_2}$, $\overset{+2-1}{CaO_2}$. Khi hình thành liên kết hóa học giữa hai nguyên tử oxi không xảy ra sự dịch chuyển các electron chung :



Ở các supeoxit số oxi hóa của oxi có giá trị phân số. Chẳng hạn trong KO_2 số oxi hóa của oxi bằng - 1/2.

$$\overset{+1\,-1/2}{K\;O_2}.$$

Ở các hợp chất với flo oxi có số oxi hóa dương. Ví dụ ở OF_2 oxi có số oxi hóa + 2. Hai cặp electron chung chuyển dịch từ nguyên tử oxi mang các nguyên tử flo âm điện hơn :

$$\overset{+2\,-1}{O\;F_2}.$$

Một số nguyên tố, ví dụ liti, natri, kali thể hiện số oxi hóa không đổi bằng + 1 trong các hợp chất ; berili, magie, canxi, stronti, cađimi, kẽm thể hiện số oxi hóa không đổi bằng + 2 ; nhôm thể hiện số oxi hóa bằng + 3. Ví dụ :

$$\overset{+1}{Na_2O},\ \overset{+1}{Na_2O_2},\ \overset{+1}{NaHCO_3},\ \overset{+2}{CaO},\ \overset{+2}{CaO_2};\ \overset{+2}{CaCrO_4},\ \overset{+3}{Al_2O_3},$$

$$\overset{+3}{KAlO_2}\ ,\ \overset{+3}{K_3[Al(OH)_6]}.$$

Nhiều nguyên tố, ví dụ lưu huỳnh, clo, crom, mangan có số oxi hóa thay đổi. Chẳng hạn, trong các hợp chất lưu huỳnh có thể thể hiện các số oxi hóa – 2, 0 , + 4 và + 6.

$$\overset{-2}{H_2S}, \overset{0}{S}, \overset{+4}{SO_2}, \overset{+6}{SO_3}.$$

Số oxi hóa của các nguyên tố đó được xác định khi chú ý đến số oxi hóa của những nguyên tố có số oxi hóa không đổi. Ví dụ, chúng ta hãy xác định số oxi hóa của mangan trong $KMnO_4$ và K_2MnO_4.

Biết rằng số oxi hóa của kali là đại lượng không đổi bằng + 1, còn số oxi hóa của oxi bằng – 2. Chúng ta ghi số oxi hóa đã biết ở trên kí hiệu của nguyên tố :

$$\overset{+1\quad -2.4}{KMnO_4}, \qquad \overset{+1.2\quad -2.4}{K_2MnO_4}$$

Muốn cho tổng đại số các số oxi hóa của tất cả các nguyên tử trong hợp chất (có tính đến số nguyên tử) bằng không, thì số oxi hóa của mangan trong $KMnO_4$ phải bằng + 7, còn trong K_2MnO_4 phải bằng + 6 :

$$\overset{+1+7-2.4}{KMnO_4}, \quad \overset{+1.2\ +6-2.4}{K_2MnO_4}$$

Ở các ion phức tạp tổng đại số các số oxi hóa của tất cả các nguyên tố (có tính đến số nguyên tử của chúng) phải bằng điện tích của ion. Ví dụ, chúng ta hãy xác định số oxi hóa của crom trong ion $Cr_2O_7^{2-}$.

Biết rằng số oxi hóa của oxi bằng – 2. Số oxi hóa tổng cộng của bảy nguyên tử oxi bằng – 2. 7 = – 14. Để cho ion đicromat có điện tích 2 –, thì số oxi hóa tổng cộng của hai nguyên tử crom phải bằng + 12 (+ 12 – 14 = – 2). Khi đó số oxi hóa của crom bằng $+\frac{12}{2} = +6$:

$$\overset{+6}{C}r_2O_7^{2-}$$

Chúng ta hãy xác định số oxi hóa của photpho ở ion hiđrophotphat HPO_4^{2-}

Biết rằng số oxi hóa của hiđro bằng +1, của oxi bằng - 2. Số oxi hóa tổng cộng của bốn nguyên tử oxi là - 2 . 4 = - 8. Để cho ion hiđrophotphat có điện tích 2-, thì số oxi hóa của photpho phải bằng + 5 :

$$\overset{+5}{H}PO_4^{2-}$$

Sử dụng khái niệm "số oxi hóa" chúng ta dễ dàng tìm được các phản ứng oxi hóa - khử trong số các quá trình hóa học.

Ví dụ : Hãy xác định phản ứng nào trong số các phản ứng dưới đây là phản ứng oxi hóa - khử.

$$\overset{+4-2}{CaCO_3} = \overset{-2}{CaO} + \overset{+4}{CO_2}, \quad \overset{+5-2}{2KClO_3} = \overset{-1}{2KCl} + \overset{0}{3O_2}.$$

Cả hai phản ứng đều thuộc về phản ứng phân hủy, nhưng chỉ có phản ứng thứ hai là phản ứng oxi hóa - khử, vì có kèm theo sự biến đổi số oxi hóa của clo và của oxi. Như vậy, phân tử $KClO_3$ chứa những nguyên tố có khả năng cho electron, bị oxi hóa và nhận electron bị khử. Oxi cho electron, tăng số oxi hóa từ - 2 đến không, bị oxi hóa ; clo nhận electron, giảm số oxi hóa từ + 5 đến - 1, bị khử.

Phản ứng phân hủy $CaCO_3$ xẩy ra, nhưng số oxi hóa của các nguyên tố không bị biến đổi. Oxi trong phân tử $CaCO_3$ cũng có thể cho electron và bị oxi hóa đến trạng thái tự do nhưng trong phân tử $CaCO_3$ không có những nguyên tố có thể nhận electron ở các điều kiện đó. Khi đốt nóng $CaCO_3$, cacbon không thể bị khử đến CO, giảm số oxi hóa đến + 2, nếu oxi thoát ra trong quá trình phân hủy. Vì vậy phản ứng phân hủy $CaCO_3$ không phải là phản ứng oxi hóa - khử.

Ví dụ : Hãy xác định phản ứng nào trong số các phản ứng dưới đây là phản ứng oxi hóa khử.

$$\overset{+2}{Cu}Cl_2 + H_2\overset{-2}{S} = \overset{+2-2}{CuS}\downarrow + 2HCl\ ,$$

$$2\overset{+3}{Fe}Cl_3 + H_2\overset{-2}{S} = 2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + \overset{0}{S} + 2HCl$$

Cả hai phản ứng đều xảy ra với sự tham gia của H_2S, nhưng chỉ có phản ứng thứ hai là phản ứng oxi hóa - khử, vì có sự biến đổi số oxi hóa của sắt và lưu huỳnh.

Phản ứng chỉ có thể là phản ứng oxi hóa - khử, nếu trong phản ứng có mặt của chất oxi hóa, cả chất khử.

Chất oxi hóa là chất mà nguyên tử, phân tử hoặc ion của nó có khả năng kết hợp electron. Khi kết hợp electron chất oxi hóa sẽ bị khử. Chất được tạo thành khi đó được gọi là *sản phẩm khử*.

Chất khử là chất mà nguyên tử, phân tử hoặc ion của nó có khả năng cho electron, bị oxi hóa. Chất được tạo thành khi oxi hóa chất khử được gọi là *sản phẩm oxi hóa*.

Thuộc về chất oxi hóa có các đơn chất và hợp chất chứa những nguyên tố có tính chất đặc trưng là kết hợp electron, làm giảm số oxi hóa của mình. Khả năng các nguyên tố kết hợp với các electron được đặc trưng bằng năng lượng ái lực electron. Năng lượng ái lực electron ở nguyên tố càng lớn, thì tính chất oxi hóa của nó càng mạnh, nó càng dễ kết hợp electron. Tính chất oxi hóa mạnh thể hiện ở flo (F_2), ozon (O_3), oxi và các phi kim khác. Trong số các nguyên tố của cùng chu kì các halogen có ái lực electron lớn nhất. Tính chất oxi hóa được đặc trưng đối với $\overset{+7}{K}Mn\overset{}{O_4}$, $K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7$, $\overset{+4}{Pb}O_2$, $K\overset{+5}{Bi}O_3$, $H\overset{+5}{N}O_3$, $H_2\overset{+6}{S}O_4$ đặc và các chất khác chứa nguyên tử của những nguyên tố ở các số oxi hóa cao.

Các axit trong đó chất oxi hóa là nguyên tố tạo axit (ví dụ $\overset{+5}{N}$ trong HNO_3, $\overset{+6}{S}$ trong H_2SO_4 đặc) được gọi là axit oxi hóa.

Khi tương tác với các kim loại hoạt động, các cation hiđro có tính oxi hóa :

$$\overset{o}{Zn} + 2\overset{+1}{H}Cl = \overset{+2}{Zn}Cl_2 + \overset{o}{H_2}\uparrow$$

Các chất chứa những nguyên tố ở số oxi hóa trung gian - $\overset{+4}{Mn}O_2$, $\overset{+3}{H}NO_2$, $\overset{-1}{H_2}O_2$, $\overset{+4}{S}O_2$ v.v.... có thể giảm và tăng số oxi hóa của mình và vì vậy tùy theo điều kiện có thể thể hiện tính chất của chất oxi hóa hoặc của chất khử.

Ví dụ :

$$\underset{\text{Chất oxi hóa}}{\overset{+4}{Mn}O_2} + \underset{\text{chất khử}}{4\overset{-1}{H}Cl} = \underset{\text{sản phẩm khử}}{\overset{+2}{Mn}Cl_2} + \underset{\text{sản phẩm oxi hóa}}{\overset{o}{Cl_2}} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{chất khử}}{\overset{+4}{Mn}O_2} + \underset{\text{chất oxi hóa}}{\overset{+5}{K}NO_3} + 2KOH =$$

$$= \underset{\text{sản phẩm oxi hóa}}{K_2\overset{+6}{Mn}O_4} + \underset{\text{sản phẩm khử}}{\overset{+3}{K}NO_2} + H_2O$$

Đối với lưu huỳnh đioxit đặc trưng là tính chất khử

$$\underset{\text{chất khử}}{2\overset{+4}{S}O_2} + \underset{\text{chất oxi hóa}}{O_2} = 2\overset{+6}{S}O_3,$$

$$\underset{\text{chất khử}}{\overset{+4}{S}O_2} + \underset{\text{chất oxi hóa.}}{\overset{o}{I_2}} + 2H_2O = \overset{+6}{H_2}SO_4 + 2\overset{-1}{H}I$$

nhưng khi có mặt các chất khử mạnh, ví dụ H_2S, thì lưu huỳnh đioxit thực hiện chức năng chất oxi hóa.

$$\overset{+4}{SO_2} + \overset{-2}{2H_2S} = \overset{0}{3S} + 2H_2O$$

chất oxi hóa — chất khử

Ở trạng thái tự do các phi kim cũng có thể có các tính chất kép oxi hóa - khử. Khi tương tác với kim loại, các phi kim luôn luôn là chất oxi hóa. Ví dụ :

$$\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} = \overset{+2-2}{FeS}$$

chất khử — chất oxi hóa

Lưu huỳnh lấy các electron từ nguyên tử sắt và chuyển sang trạng thái có số oxi hóa (âm) thấp nhất. Ở phản ứng với các nguyên tử âm điện hơn (oxi, flo) lưu huỳnh là chất khử. Ví dụ :

$$\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4-4}{SO_2}$$

chất khử — chất oxi hóa

Là nguyên tố âm điện hơn, oxi lấy các electron từ nguyên tử lưu huỳnh, lưu huỳnh bị oxi hóa.

Tính chất khử của cacbon, hiđro và của một số phi kim khác được sử dụng để điều chế các kim loại ở trạng thái tự do :

$$\overset{+4}{SnO_2} + \overset{0}{2C} = \overset{0}{Sn} + \overset{+2}{2CO}.$$

$$\overset{+6}{WO_3} + \overset{0}{3H_2} = \overset{0}{W} + 3H_2O.$$

Khác với các nguyên tử phi kim, ở phản ứng oxi hóa - khử các nguyên tử kim loại chỉ có thể có tính chất khử. Sở dĩ thế là vì trong đa số trường hợp các nguyên tử kim loại có một, hai hoặc ba electron ở mức năng lượng ngoài. Hiđro, heli và bo cũng có tương ứng một hai và ba electron hóa trị ở mức

năng lượng ngoài, nhưng vì kích thước các bán kính nguyên tử rất nhỏ, nên chúng có tính chất của các phi kim. Chỉ một số nguyên tử kim loại nằm ở các chu kì 5,6 và 7 mới có nhiều hơn ba electron ở mức năng lượng ngoài. Bán kính nguyên tử của các kim loại luôn luôn lớn hơn bán kính nguyên tử của các phi kim đối với các nguyên tố cùng chu kì. Vì vậy tính chất cho electron và biến thành ion tích điện dương (cation) là vốn có cho tất cả các kim loại :

$$Na = Na^{+} + e,$$
$$Ca = Ca^{2+} + 2e,$$
$$Al = Al^{3+} + 3\ e.$$

Đại lượng *năng lượng ion hóa* quyết định khả năng nguyên tử biến thành ion tích điện dương. Năng lượng ion hóa càng bé, thì nguyên tử cho electron càng dễ, tính chất khử của nó càng mạnh. Các kim loại kiềm và kiềm thổ thể hiện tính chất khử mạnh nhất. Để làm chất khử người ta sử dụng rộng rãi Na, Ca, Al, Mg, Zn và một số kim loại khác :

$$\overset{0}{2Na} + \overset{+1}{2H_2O} = \overset{+1}{2NaOH} + \overset{0}{H_2}\uparrow$$
$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2,$$
$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3.$$

Ở trạng thái tự do các phi kim có thể thực hiện chức năng chất oxi hóa và chức năng chất khử (xem ví dụ lưu huỳnh). Nếu nguyên tử phi kim có số oxi hóa (âm) thấp nhất, thì nó chỉ có thể cho electron tăng số oxi hóa của mình, nghĩa là thực hiện chức năng chất khử. Chẳng hạn, tính chất khử đặc trưng đối với các hợp chất của lưu huỳnh ở số oxi hóa $-2(\overset{-2}{H_2S}, \overset{-2}{Na_2S}$ và các sunfua khác), các hợp chất của iot ở số

oxi hóa - 1 ($\overset{-1}{HI}$, $\overset{-1}{NaI}$ và các iođua khác), đối với các bromua ($\overset{-1}{KBr}$, $\overset{-1}{NaBr}$, hiđrua ($\overset{-1}{LiH}$, $\overset{-1}{CaH_2}$) và các hợp chất khác :

$$\overset{-2}{H_2S} + \overset{0}{Br_2} = \overset{0}{S} + 2\overset{-1}{HBr},$$

$$2KMnO_4 + 10NaI + 8H_2SO_4 =$$

$$= 2MnSO_4 + 5I_2 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Từ các ví dụ đang xét chúng ta thấy rằng ở quá trình oxi hóa luôn luôn kèm theo sự cho electron, thì số oxi hóa của nguyên tố nhất thiết phải tăng lên. Ngược lại, ở quá trình khử số oxi hóa của các nguyên tố luôn luôn giảm.

Trong các phản ứng oxi hóa- khử, chất chứa những nguyên tử của cùng một nguyên tố ở số oxi hóa khác nhau thường có tính chất oxi hóa khác nhau :

$\overset{0}{Mn}$,	$\overset{+2}{MnSO_4}$, $\overset{+4}{MnO_2}$, $\overset{+6}{K_2MnO_4}$,	$\overset{+7}{KMnO_4}$.
chất khử	có thể thực hiện chức năng của chất khử và của chất oxi hóa	chất oxi hóa

Ví dụ :

$$\overset{0}{Mn} + \overset{0}{Cl_2} = \overset{+2\ -1}{MnCl_2},$$

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Ở trạng thái tự do, mangan chỉ có thể là chất khử, còn mangan ở số oxi hóa + 7 chỉ đóng vai trò chất oxi hóa :

$$\underset{\text{chất oxi hóa}}{2\overset{+7}{KMnO_4}} + \underset{\text{chất khử}}{5\overset{-2}{Na_2S}} + 8H_2SO_4 =$$

$$= 2\overset{+2}{MnSO_4} + 5\overset{0}{S} + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Những chất chứa các nguyên tử mangan với số oxi hóa trung gian ở các điều kiện tương ứng có thể thực hiện chức năng chất oxi hóa, hoặc chức năng chất khử.

Các chất oxi hóa và chất khử quan trọng nhất được đưa ra ở bảng 7.

Phân loại các phản ứng oxi hóa - khử

Tất cả các phản ứng oxi hóa - khử được chia thành ba nhóm.

1. *Phản ứng oxi hóa- khử giữa các nguyên tử và giữa các phân tử.* Là những phản ứng trong đó chất oxi hóa và chất khử và các chất khác nhau. Ví dụ :

$$\underset{\text{chất khử}}{C} + \underset{\text{chất oxi hóa}}{O_2} = CO_2.$$

$$\underset{\text{chất khử}}{Cu} + \underset{\text{chất oxi hóa}}{2H_2SO_4(\text{đặc})} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

$$\underset{\text{chất oxi hóa}}{MnO_2} + \underset{\text{chất khử}}{4HBr} = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O.$$

Sự trao đổi electron ở các phản ứng oxi hóa - khử giữa các nguyên tử và giữa các phân tử xảy ra giữa những nguyên tố nằm trong những chất khác nhau.

2. *Phản ứng oxi hóa - khử nội phân tử.* Là những phản ứng trong đó chất oxi hóa và chất khử đều nằm trong thành phần của cùng một hợp chất, ví dụ :

$$\underset{\text{chất oxi hóa}}{2\overset{+5\ -2}{KClO_3}} = \underset{\text{chất khử}}{2\overset{-1}{KCl} + 3\overset{0}{O_2}}$$

BẢNG 7

Các chất oxi hóa và các chất khử quan trọng nhất

Chất khử	Ví dụ	Chất oxi hóa	Ví dụ
Đơn chất		Các phi kim	F_2, O_2, O_3, Cl_2, Br_2, S
kim loại	K, Na, Mg, Zn	Các hợp chất	$KMnO_4$
phi kim	C, H_2, S	chứa những	$K_2Cr_2O_7$
Các hợp chất	LiH, LiAl, H_4,	nguyên tử kim	PbO_2, KNO_3
chứa những	H_2S, HI, HBr,	loại hoặc phi kim	
nguyên tử phi kim	HCl	ở mức oxi hóa	
với mức oxi hóa		cao nhất	
âm			H_2SO_4 đặc,
		Các axit	HNO_3 HOCl
			đặc và loãng,
Các hợp chất của	$FeSO_4$, $SnCl_2$	Các hợp chất	MnO_2, $KClO_3$,
kim loại và phi	HNO_2, H_2SO_3 ,	chứa những	HNO_2, Na_2O_2,
kim với mức oxi	SO_2, CO	nguyên tử kim	H_2O_2
hóa trung gian*		loại và phi kim	
Các chất hữu cơ	COOH | COOH	với mức oxi hóa	
	$C_6H_{12}O_6$	trung gian*	
	C_2H_5OH		

* Các chất chứa những nguyên tử kim loại hoặc á kim với mức oxi hóa trung gian có tính chất kép oxi hóa - khử.

Oxi với số oxi hóa - 2 cho electron cho clo và bị oxi hóa. Clo với mức oxi hóa + 5 nhận electron từ oxi và bị khử. Lấy ví dụ nữa :

$$\overset{+7\ -2}{2KMnO_4} = \overset{+6}{K_2MnO_4} + \overset{+4}{MnO_2} + \overset{0}{O_2}$$

chất oxi hóa chất khử

Ở các phản ứng oxi hóa - khử nội phân tử sự trao đổi electron giữa chất oxi hóa và chất khử xảy ra ở bên trong phân tử.

3. *Phản ứng tự khử - tự oxi hóa.* Kiểu phản ứng này còn được gọi là phản ứng dị phân. Đó là những phản ứng trong đó chất oxi hóa và chất khử là các nguyên tử của cùng một nguyên tố nằm ở cùng số oxi hóa (nhất thiết phải là số oxi hóa trung gian). Khi đó sẽ tạo thành những hợp chất mới, trong đó các nguyên tử của nguyên tố này có số oxi hóa khác nhau. Ví dụ :

$$\overset{+3}{3HNO_2} = \overset{+5}{HNO_3} + \overset{+2}{2NO} + H_2O$$

chất oxi hóa và chất khử — sản phẩm oxi hóa — sản phẩm khử

Các nguyên tử nitơ ở số oxi hóa + 3 thực hiện chức năng của chất oxi hóa và các chất khử. Một trong các nguyên tử nitơ cho hai electron và tăng số oxi hóa đến + 5. Kết quả của sự oxi hóa là tạo thành axit nitric. Hai nguyên tử nitơ khác ở số oxi hóa + 3 mỗi nguyên tử nhận một electron, giảm số oxi hóa của mình đến + 2. Kết quả của sự khử là tạo thành hai phân tử nitơ monooxit (2NO).

Hình ảnh tương tự về sự biến đổi số oxi hóa được thấy rõ khi cho kali manganat tương tác với nước :

$$\overset{+6}{3K_2MnO_4} + 2H_2O = \overset{+7}{2KMnO_4} + \overset{+4}{MnO_2} + 4KOH$$

chất oxi hóa và chất khử — sản phẩm oxi hóa — sản phẩm khử

Một nguyên tử mangan với số oxi hóa + 6 nhận hai electron và bị khử, giảm số oxi hóa của mình từ + 6 đến + 4 ; hai nguyên tử mangan khác với số oxi hóa + 6 mỗi nguyên tử cho một electron và bị oxi hóa, tăng số oxi hóa của mình từ + 6 đến + 7.

Ở các phản ứng tự khử – tự oxi hóa, sự trao đổi electron xảy ra ở bên trong phân tử giữa các nguyên tử của cùng một nguyên tố, nguyên tố này có số oxi hóa như nhau và nhất thiết phải là số oxi hóa trung gian.

Nhiều nhất và đa dạng nhất là các phản ứng oxi hóa – khử giữa các phân tử và giữa các nguyên tử. Khi lập phương trình của các phản ứng này cần phải tuân theo một trật tự nhất định :

1. Tìm chất oxi hóa và chất khử trong các chất đầu ;
2. Viết các sản phẩm phản ứng ;
3. Chọn các hệ số.

Để tìm chất oxi hóa và chất khử trong các chất đầu cần phải tìm số oxi hóa của các nguyên tố, rồi phân tích tính chất oxi hóa – khử các chất đầu. Để viết đúng các sản phẩm phản ứng cần căn cứ vào cấu trúc nguyên tử của các nguyên tố và phải biết vận dụng những hiểu biết của mình về tính chất của các nguyên tố và các hợp chất của chúng. Đầu tiên phải xét những chất chứa các nguyên tố ở số oxi hóa thấp nhất và số oxi hóa cao nhất.

Nên nhớ thêm rằng ở các phản ứng oxi hóa – khử giữa các phân tử và giữa các nguyên tử, oxi tự do thường không thoát ra. Oxi thoát ra khi các peoxit tương tác với các chất oxi hóa mạnh, ở một số phản ứng oxi thoát ra khi có sự tham gia của ozon và flo. Ví dụ :

$$\overset{+7}{2KMnO_4} + \overset{-1}{5Na_2O_2} + 8H_2SO_4 =$$

chất oxi hóa — chất khử — môi trường

$$= \overset{+2}{2MnSO_4} + \overset{0}{5O_2}\uparrow + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\overset{-2}{SiO_2} + \overset{0}{2F_2} = SiF_4 + O_2\uparrow$$

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2\uparrow$$

Ở các trường hợp khác, các nguyên tử oxi có trong các phân tử chất oxi hóa (hoặc chất khử) liên kết thành các phân tử nước khi có các ion H^+ tham gia. Để làm ví dụ chúng ta xét phản ứng tương tác oxi hóa - khử giữa axit nitrơ và axit iothiđric :

$$\overset{+3}{HNO_2} + \overset{-1}{HI} \rightarrow$$

Chúng ta viết số oxi hóa bên trên kí hiệu của nitơ và iot, ở các điều kiện này chúng có thể thay đổi số oxi hóa của mình. Nitơ với mức oxi hóa + 3 có thể cho, cũng có thể nhận electron. Do đó, tính chất của HNO_2 phụ thuộc vào tính chất của HI. Iot trong axit iothiđric có số oxi thấp nhất là −1 và chỉ có thể cho electron, nghĩa là thực hiện chức năng của chất khử. Như vậy ở phản ứng HNO_2, là chất oxi hóa. Chất oxi hóa nhận electron, vì vậy số oxi hóa của nitơ giảm từ + 3 đến + 2. Kết quả của phản ứng là tạo thành NO. Chất khử (các ion iođua), cho electron, khi đó số oxi hóa của iot tăng từ − 1 đến 0, phân tử iot sẽ được tạo thành. Một phần các nguyên tử oxi của HNO_2 kết hợp với các ion H^+ thành các phân tử nước :

$$\overset{+3}{HNO_2} + \overset{-1}{HI} \rightarrow \overset{+2}{NO} + \overset{0}{I_2} + H_2O.$$

chất oxi hóa — chất khử — sản phẩm khử — sản phẩm oxi hóa

(Về việc chọn các hệ số trong các phương trình phản ứng oxi hóa - khử xin xem dưới đây).

Ví dụ : Chúng ta xét phản ứng kali pemanganat với axit clohiđric đặc :

$$\overset{+7}{KMnO_4} + \overset{-1}{HCl} \rightarrow$$

Cũng như ở trường hợp trước, đầu tiên phải tìm chất oxi hóa và chất khử trong các chất đầu. Mangan trong pemanganat có số oxi hóa cao nhất + 7, nghĩa là chỉ có thể nhận electron, thực hiện chức năng của chất oxi hóa. Clo trong axit clohiđric có số oxi hóa thấp nhất - 1, nghĩa là chỉ có thể cho electron, thực hiện vai trò chất khử. Nên nhớ rằng trong môi trường axit, mangan bị khử đến số oxi hóa + 2. Khi có mặt axit clohiđric, thì MnO hoặc $Mn(OH)_2$ không thể được tạo thành, mà muối $MnCl_2$ sẽ được tạo thành. Sau khi cho hai electron, hai ion clorua bị oxi hóa đến clo tự do. Trong quá trình phản ứng còn tạo thành kali clorua và nước :

$$\overset{+7}{KMnO_4} + \overset{-1}{HCl} \rightarrow \overset{+2}{MnCl_2} + \overset{0}{Cl_2} + KCl + H_2O$$

chất oxi hóa chất khử

Từ các ví dụ đã xét chúng ta thấy rằng khi viết các sản phẩm phản ứng cần chú ý đến đặc điểm của môi trường. Nên nhớ rằng ở môi tường axit các muối của các cation một, hai và ba điện tích - clorua, bromua, sunfat, nitrat sẽ được tạo thành. Để tạo môi trường axit trong dung dịch, thường người ta sử dụng axit sunfuric loãng. Axit nitric và clohiđric ít được sử dụng để axit hóa. Sở dĩ thế là vì bản thân HNO_3 là chất oxi hóa, còn HCl khi có mặt các chất oxi hóa mạnh lại có tính chất khử.

Môi trường kiềm thường được tạo bởi các dung dịch NaOH hoặc KOH. Trong môi trường kiềm không thể tạo thành axit và oxit axit, mà tạo thành các muối của chúng. Để tránh sai lầm khi viết các sản phẩm phản ứng, thì đầu tiên cần viết sản phẩm oxi hóa và sản phẩm khử, rồi sau đó mới viết đến các chất khác mà số oxi hóa của chúng không bị biến đổi trong quá trình phản ứng.

Ví dụ : Chúng ta viết phương trình phản ứng oxi hóa sắt (II) sunfat bằng kali pemanganat trong môi trường axit (axit hóa bằng H_2SO_4 loãng) :

$$\overset{+7}{K}MnO_4 + \overset{+2}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$

Kali pemanganat chỉ có thể thực hiện chức năng của chất oxi hóa. Do đó khi kết hợp 5 electron, mangan với mức oxi hóa + 7 sẽ giảm số oxi hóa của mình đến + 2, $MnSO_4$ được tạo thành trong môi trường axit sunfuric. Sắt ở số oxi hóa + 2 cho một electron, tăng số oxi hóa của mình đến + 3. Trong quá trình oxi hóa $Fe_2(SO_4)_3$ sẽ được tạo thành. Sau khi viết sản phẩm khử $MnSO_4$ và sản phẩm oxi hóa $Fe_2(SO_4)_3$, chúng ta viết các chất được tạo thành khác : K_2SO_4 và H_2O :

$$\underset{\text{chất oxi hóa}}{\overset{+7}{K}MnO_4} + \underset{\text{chất khử}}{\overset{+2}{Fe}SO_4} + \underset{\text{loãng}}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Các sản phẩm tạo thành do phản ứng oxi hóa - khử này hay phản ứng oxi hóa - khử khác được quyết định bởi bản chất của chất oxi hóa và chất khử, bởi các điều kiện tiến hành phản ứng (độ axit của dung dịch, nhiệt độ và các yếu tố khác), cũng như bởi nồng độ của chất oxi hóa và chất khử. Ví dụ khi là chất oxi hóa, nguyên tử nitơ trong axit nitric $\overset{+5}{(N)}$ có thể bị khử đến các số oxi hóa + 4, + 2 , + 1, 0 và - 3. Khi nhận số lượng electron khác nhau, ion nitrat bị khử tương ứng đến các hợp chất $\overset{+4}{N}O_2$, $\overset{+2}{N}O$, $\overset{+1}{N_2}O$, $\overset{0}{N_2}$ và $\overset{-3}{N}H_3$:

$$NO_3^- + e + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O,$$

$$NO_3^- + e + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O,$$

$$2NO_3^- + 8e + 10H^+ \rightarrow N_2O + 5H_2O,$$

$$2NO_3^- + 10e + 12H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O,$$

$$NO_3 + 8e + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O.$$

Khi tham gia phản ứng với lượng dư axit nitric, amoniac chuyển thành amoni nitrat :

$$NH_3 + H_2O = NH_4NO_3$$

Các sản phẩm khử được tạo thành phụ thuộc vào độ pha loãng của axit nitric và độ mạnh của chất khử. Axit nitric càng loãng, chất khử càng mạnh, thì quá trình khử nitơ càng sâu xa.

Axit nitric đặc thường bị khử đến NO_2. Sở dĩ thế là vì nếu như phản ứng tạo thành các oxit thấp của nitơ, thì axit nitric đặc sẽ oxi hóa chúng đến NO_2. Ví dụ :

$$NO + 2HNO_3 \rightleftharpoons 3NO_2 + H_2.$$

Axit nitric loãng bị khử đến các hợp chất trong đó nitơ có số oxi hóa thấp hơn. Chẳng hạn, khi cho axit nitric loãng tác dụng lên các kim loại kém hoạt động đứng sau hiđrô trong dãy điện thế (Cu, Hg, Ag v.v...), cũng như khi cho nó tác dụng lên các kim loại có độ hoạt động trung bình (chì, sắt, niken v.v...), thì axit nitric bị khử đến NO :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Các kim loại hoạt động, ví dụ magie, nhôm, kẽm khử axit nitric loãng đến N_2O, còn khử axit nitric rất loãng đến nitơ tự do hoặc thậm chí đến amoniac :

$$5Mg + \underset{\text{rất loãng}}{12HNO_3} = 5Mg(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O,$$

$$8Al + \underset{\text{rất loãng}}{30\ HNO_3} = 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

Axit nitric càng đặc, tính oxi hóa của nó càng mạnh. Chẳng hạn, axit nitric loãng vừa sẽ oxi hóa sắt đến mức oxi hóa +3 :

$$\overset{0}{Fe} + 4\overset{+5}{H}\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+3}{Fe}(\overset{+5}{N}O_3)_3 + \overset{+2}{N}O + 2H_2O$$

Axit nitric rất loãng oxi hóa sắt đến số oxi hóa + 2, nitơ khi đó bị khử đến số oxi hóa thấp - 3 :

$$\overset{0}{4Fe} + 10\overset{+5}{H}\overset{+5}{N}O_3 = 4\overset{+3}{Fe}(\overset{+5}{N}O_3)_2 + \overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 + 3H_2O.$$

Khi cho axit nitric loãng tương tác với các kim loại rất hoạt động thì sản phẩm khử phụ thuộc vào độ pha loãng của axit. Axit nitric càng loãng, thì nó bị khử càng mạnh.

Chọn hệ số trong phương trình phản ứng oxi hóa - khử

Người ta chọn các hệ số trong phương trình phản ứng oxi hóa - khử bằng cách chú ý đến số electron cho và nhận. Nên nhớ rằng tổng số electron mà chất khử cho phải bằng tổng số electron mà chất oxi hóa nhận. Số lượng electron cho và nhận được xác định dựa theo sự biến đổi số oxi hóa của các nguyên tố và nhất thiết phải tính đến số nguyên tử bị thay đổi số oxi hóa. Muốn cho số lượng electron mà chất khử cho bằng số lượng mà chất oxi hóa nhận cần phải :

a) Đặt số electron mà chất khử cho bằng một hệ số trước chất oxi hóa ;

b) Đặt số electron mà chất oxi hóa nhận bằng một hệ số trước chất khử ; Nếu các hệ số có ước số chung, thì cần ước lược đi.

Tiếp theo cần cân bằng số nguyên tử chất oxi hóa và chất khử ở các chất đầu và ở các sản phẩm phản ứng. Chỉ sau đó mới được cân bằng số nguyên tử của các nguyên tố khác không bị thay đổi số oxi hóa theo trật tự sau : số nguyên tử kim loại, gốc axit, số phân tử của môi trường (axit hoặc kiềm). Cuối cùng, tính số lượng phân tử nước được tạo thành.

Các hệ số trong phương trình được chọn đúng, nếu số nguyên tử của mỗi nguyên tố bằng nhau ở cả hai vế của phương trình.

Chúng ta xét phản ứng oxi hóa nhôm bằng oxi. Sản phẩm phản ứng là nhôm oxit.

$$\overset{0}{Al} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+3}{Al_2}\overset{-2}{O_3}.$$

Chất khử - nguyên tử nhôm - cho ba electron, bị oxi hóa, tăng số oxi hóa của mình từ 0 đến + 3 ; chất oxi hóa - phân tử oxi - nhận electron, bị khử. Một nguyên tử oxi nhận hai electron, giảm oxi hóa của mình từ 0 đến - 2, phân tử O_2 nhận 4 electron.

Chúng ta viết các phương trình electron riêng :

$$\left.\begin{array}{l} \overset{0}{Al} = \overset{+3}{Al} + 3e \\ \overset{0}{O_2} + 2e \;.\; 2 = 2\overset{-2}{O} \end{array}\right| \begin{array}{l} \cdot\, 4 \\ \cdot\, 3 \end{array}$$

Vì nhôm cho phân tử oxi electron, nên chúng ta đặt hệ số 3 trước phân tử oxi. Phân tử oxi nhận electron từ nguyên tử nhôm, vì vậy chúng ta đặt hệ số 4 trước nhôm :

$$4\overset{0}{Al} + 3\overset{0}{O_2} \rightarrow Al_2O_3.$$

Chúng ta kiểm tra xem tổng số electron mà bốn nguyên tử nhôm cho có bằng tổng số electron mà ba phân tử oxi nhận hay không. Một nguyên tử nhôm cho 3 electron, 4 nguyên tử nhôm cho 3 . 4 = 12 electron. Một phân tử oxi nhận 4 electron, ba phân tử oxi nhận 4 . 3 = 12 electron. Sau khi đã kiểm tra tổng số electron mà chất khử cho và chất oxi hóa nhận, chúng ta so sánh vế phải của phương trình với vế trái và đặt hệ số 2 trước nhôm oxit :

$$4\overset{0}{Al} + 3\overset{0}{O_2} = 2\overset{+3}{Al_2}\overset{-2}{O_3}$$

Có thể chọn các hệ số trong phản ứng oxi hóa - khử mà không cần lập sơ đồ electron. Trong trường hợp này số electron mà chất khử cho và chất oxi hóa nhận được đặt trực tiếp trong phương trình phản ứng ở bên dưới mũi tên hướng xuống dưới (↓) nếu số oxi hóa của nguyên tố tăng, và hướng lên trên (↑) nếu số oxi hóa của nguyên tố giảm. Khi đó nên nhớ rằng cần bắt đầu đặt các hệ số hợp thức ở vế phương trình có chứa số lớn hợp chất. Ngoại lệ* là những phản ứng trong đó chất oxi hóa và chất khử là các phân tử đơn chất, ví dụ O_2, Cl_2, Br_2, H_2 v.v... Trong trường hợp này không phụ thuộc vào số hợp chất được tạo thành, các hệ số được bắt đầu đặt ở vế trái của phương trình, để tính số nguyên tử có trong phân tử đơn chất. Ví dụ ở phản ứng oxi hóa nhôm bằng oxi mà chúng ta đang xét có thể chọn các hệ số như sau :

$$4\overset{o}{Al} + 3\overset{o}{O_2} = 2\overset{+3}{Al_2}\overset{-2}{O_3}$$

$$\downarrow \quad \uparrow$$

$$3e \qquad 2e \,.\, 2 = 4e$$

Nguyên tử nhôm cho 3 electron, số oxi hóa của nó tăng từ 0 đến + 3, chúng ta hướng mũi tên xuống dưới và viết dưới mũi tên số electron mà một nguyên tử nhôm cho. Phân tử oxi nhận electron, số oxi hóa của oxi giảm từ 0 đến - 2, chúng ta hướng mũi tên lên trên và viết số electron mà một nguyên tử oxi nhận. Vì phân tử oxi có hai nguyên tử, nên muốn tìm tổng số electron mà chất oxi hóa nhận cần nhân số electron mà một nguyên tử oxi nhân với 2. Để tổng số electron cho bằng tổng số electron nhận, chúng ta đặt hệ số 3 trước phân tử O_2 và hệ số 4 trước nguyên tử Al. Với các hệ số đó, số electron mà

---

* Ngoại lệ còn xẩy ra ở các phương trình phản ứng oxi hóa- khử phức tạp và đặc biệt.

bốn nguyên tử nhôm cho sẽ bằng số electron mà ba phân tử oxi nhận.

Cách viết này cho phép chọn nhanh chóng và đơn giản các hệ số và cho phép tính đúng số nguyên tử (của chất oxi hóa hoặc chất khử) bị thay đổi số oxi hóa.

Chúng ta hãy chọn các hệ số trong phương trình phản ứng đã xét trên đây khi kali pemanganat tương tác với axit clohiđric đặc :

$$\overset{+7}{K}\overset{}{Mn}\overset{}{O_4} + \overset{-1}{H}\overset{}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mn}\overset{}{Cl_2} + \overset{0}{Cl_2} + KCl + H_2O$$

Chúng ta bắt đầu đặt các hệ số ở vế phải của phương trình, nơi có số lớn hợp chất và đơn chất và luôn luôn bắt đầu lập luận từ các chất đầu. Chất oxi hóa - mangan với số oxi hóa + 7 nhận 5 electron, bị khử đến số oxi hóa + 2 (mũi tên hướng lên trên). Chất khử - ion clorua bị oxi hóa, tăng số oxi hóa từ - 1 đến 0 (mũi tên hướng xuống dưới). Phân tử Cl_2 cho 2 electron :

$$\overset{+7}{K}\overset{}{Mn}\overset{}{O_4} + \overset{-1}{H}\overset{}{Cl} \rightarrow 2\overset{+2}{Mn}\overset{}{Cl_2} + 5\overset{0}{Cl_2} + KCl + H_2O$$

↑ 5e ; ↓ 1e . 2 = 2e

Chúng ta đặt hệ số 5 đối với phân tử clo và hệ số 2 đối với phân tử $MnCl_2$. Chúng ta kiểm tra tổng số electron cho và nhận. Một nguyên tử mangan (trong phân tử $MnCl_2$) nhận 5 electron, hai nguyên tử mangan nhận 5. 2 = 10 electron. Một phân tử clo cho hai electron, 5 phân tử clo cho 2. 5 = 10 electron. Chúng ta cân bằng số nguyên tử chất oxi hóa và chất khử ở các chất đầu. Chúng ta chuyển hệ số 2 sang phân tử $KMnO_4$. Sau đó cân bằng số phân tử kali clorua được tạo thành và đặt hệ số 2 trước phân tử KCl. Sau khi cân bằng số nguyên

tử kim loại, chúng ta tính tổng số nguyên tử clo ở vế phải của phương trình và đặt hệ số 16 trước phân tử axit clohiđric. Để cho số nguyên tử hiđrô và oxi ở vế phải và vế trái của phương trình bằng nhau, thì trong phản ứng phải tạo thành 8 phân tử nước. Như vậy, phương trình phản ứng oxi hóa - khử đầy đủ giữa kali pemanganat và axit clohiđric có dạng :

$$2\overset{+7}{K}\overset{}{Mn}O_4 + 16\overset{-1}{H}\overset{}{Cl} = 2\overset{+2}{Mn}Cl_2 + 5\overset{0}{Cl_2} + 2KCl + 8H_2O$$

Khi chọn các hệ số dựa theo vế phải của phương trình, chúng ta tính được ngay số nguyên tử clo trong phân tử Cl_2 và số phân tử axit clohiđric tiêu tốn cho sự tạo thành mangan clorua và kali clorua.

Chúng ta hãy xét phản ứng hòa tan nhôm trong axit nitric loãng :

$$\overset{0}{Al} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow .$$

Khi các kim loại hòa tan trong axit nitric, thì tạo thành nitrat của các cation một, hai và ba điện tích. Do đó, ở phản ứng này các nguyên tử nhôm mỗi nguyên tử cho đi ba electron, sẽ chuyển thành các ion nhôm $\overset{3+}{Al}$. Là kim loại hoạt động, nhôm có thể khử nitơ đến N_2O. Trong phản ứng còn tạo thành nước :

$$\overset{0}{Al} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow 8\overset{+3}{Al}(NO_3)_3 + 3\overset{+1}{N_2}O + H_2O$$

$$\downarrow \qquad\qquad \uparrow$$

$$3e \qquad\qquad 4e.2 = 8e$$

Nhôm cho 3 electron (mũi tên hướng xuống dưới) cho phân tử N_2O, nên chúng ta đặt hệ số 3 cho N_2O. Nitơ nhận 4 electron (mũi tên hướng lên trên), giảm số oxi hóa từ + 5 đến + 1. Phân tử N_2O chứa hai nguyên tử nitơ với số oxi hóa + 1, có

nghĩa phân tử N_2O nhận 8 electron. Do đó, cần đặt hệ số 8 trước phân tử $Al(NO_3)_3$.

Sau khi kiểm tra tổng số electron cho và nhận, chúng ta chuyển hệ số 8 sang nguyên tử nhôm có vế trái của phương trình và tính tổng số phân tử axit nitric. Để liên kết với 8 nguyên tử nhôm, cần 24 phân tử HNO_3 và để oxi hóa nhôm cần 6 phân tử HNO_3 (tạo thành $3N_2O$). Do đó, cả thảy có 30 phân tử axit nitric tham gia phản ứng. Khi đó tạo thành 15 phân tử nước :

$$\overset{0}{8Al} + 30\overset{+5}{H}NO_3 = 8\overset{+3}{Al}(NO_3)_3 + 3\overset{+1}{N_2}O + 15H_2O$$

Chúng ta hãy chọn các hệ số trong phương trình của phản ứng đã xét trên đây, khi $KMnO_4$ tương tác với $FeSO_4$ trong môi trường axit :

$$\overset{+7}{K}Mn\overset{}{O_4} + \overset{+2}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Trong môi trường axit mangan giảm số oxi hóa từ + 7 đến + 2, do đó nhận 5 electron. Nguyên tử sắt cho 1 electron, trong phân tử $Fe_2(SO_4)_3$ hai nguyên tử sắt tăng số oxi hóa của mình, nghĩa là cho 2 electron :

$$2\overset{+7}{K}Mn\overset{}{O_4} + 10\overset{+2}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

$$\downarrow \qquad\qquad \uparrow$$

$$1e \cdot 2 = 2e \qquad 5e$$

Khi tính số electron cho và nhận, chúng ta đặt hệ số 2 cho phân tử $MnSO_4$ và hệ số 5 cho phân tử $Fe_2(SO_4)_3$. Chúng ta chuyển các hệ số sang vế trái của phương trình : 10 cho phân tử $FeSO_4$, 2 cho phân tử $KMnO_4$. Sau khi cân bằng số nguyên tử kim loại, chúng ta tính số phân tử axit sunfuric tham gia phản ứng. Ở vế phải của phương trình có 18 ion sunfat, nhưng 10 ion sunfat đã sử dụng cho 10 phân tử $FeSO_4$. Do đó, còn 8 phân tử H_2SO_4 tham gia phản ứng. Khi đó tạo thành 8 phân tử nước. Phương trình phản ứng tổng cộng giữa sắt sunfat hóa trị hai và kali pemanganat trong môi trường axit có dạng :

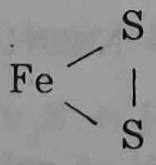
$$2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + 10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 8H_2SO_4 =$$

$$5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Chúng ta xét trường hợp, khi trong phân tử chất khử có hai nguyên tố bị thay đổi số oxi hóa, ví dụ phản ứng điều chế lưu huỳnh đioxit từ pirit bằng cách đốt pirit :

$$\overset{+2-1}{Fe}\overset{+2-1}{S_2} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+3}{Fe_2}O_3 + \overset{+4-2}{S}O_2$$

Số oxi hóa của sắt trong pirit bằng + 2, do đó số oxi hóa của lưu huỳnh bằng - 1. Có thể biểu diễn sơ đồ công thức cấu trúc của pirit như sau :



Số hợp chất ở hai vế của phương trình là như nhau nhưng trong số các chất đầu có các phân tử đơn chất O_2 và hợp chất FeS_2, chúng chứa một số nguyên tử bị thay đổi số oxi hóa. Vì vậy chúng ta bắt đầu đặt các hệ số ở vế trái của phương trình :

$$\overset{+2-1}{FeS_2} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+3\ -2}{Fe_2O_3} + \overset{+4-2}{SO_2}$$

$$\downarrow\ \downarrow \qquad \downarrow$$

$$1e\ \ 5e.\ 2 \qquad 2e\ .\ 2 = 4e$$

$$11e$$

Sắt tăng số oxi hóa từ + 2 đến + 3 khi cho đi 1 electron. Lưu huỳnh tăng số oxi hóa từ - 1 đến + 4 khi cho đi 5 electron. Vì trong phân tử pirit (FeS_2) có hai nguyên tử lưu huỳnh ở số oxi hóa - 1, nên tổng số electron mà phân tử pirit cho bằng 11. Oxi nhận hai electron, giảm số oxi hóa từ 0 đến -2. Phân tử oxi có hai nguyên tử, vì vậy phân tử oxi nhận 4 electron. Như vậy hệ số trước phân tử FeS_2 bằng 4, còn hệ số trước phân tử oxi bằng 11. Chúng ta cân bằng số nguyên tử sắt lưu huỳnh và oxi ở vế phải của phương trình , đặt hệ số 2 cho Fe_2O_3 và 8 cho SO_2.

Ở dạng cuối cùng, phản ứng đốt pirit trong oxi được biểu diễn bằng phương trình :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Chúng ta xét phản ứng oxi hóa crom (III) clorua bằng brom, trong môi trường kiềm :

$$CrCl_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow$$

Trong môi trường kiềm crom với số oxi hóa + 3 cho 3 electron khi bị oxi hóa đến số oxi hóa + 6. Khi có mặt natri hiđroxit nó tạo thành natri cromat Na_2CrO_4. Khi oxi hóa crom, brom bị khử, giảm số oxi hóa từ 0 đến - 1. Phân tử brom nhận 2 electron. Trong môi trường NaOH nó tạo thành natri bromua

NaBr. Các ion clorua có trong dung dịch sẽ biến thành NaCl. Trong quá trình phản ứng còn tạo thành nước* :

$$\overset{+3}{Cr}Cl_3 + \overset{0}{Br_2} + NaOH = Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + \overset{-1}{NaBr} + NaCl + H_2O$$

$$\downarrow 3e \qquad \uparrow 2e$$

Vì trong số các chất đầu có phân tử chất (Br_2), nên chúng ta bắt đầu đặt các hệ số ở vế trái của phương trình. Nguyên tử crom cho 3 electron, còn phân tử Br_2 nhận 2 electron, chúng ta đặt hệ số 2 cho phân tử $CrCl_3$ và hệ số 3 cho phân tử Br_2. Chúng ta chuyển hệ số 2 sang phân tử Na_2CrO_4 (cân bằng số nguyên tử chất khử) và hệ số 6 sang phân tử NaBr (cân bằng số nguyên tử chất oxi hóa). Sau đó chúng ta cân bằng số nguyên tử clo không bị thay đổi số oxi hóa và đặt hệ số 6 cho NaCl. Sau khi cân bằng số nguyên tử kim loại và gốc axit, chúng ta xác định số phân tử NaOH (môi trường). 8 phân tử H_2O sẽ được tạo thành với sự tham gia của 16 phân tử NaOH. Phương trình tổng cộng của phản ứng oxi hóa - khử đang xét có dạng :

$$2\overset{+3}{Cr}Cl_3 + 3\overset{0}{Br_2} + 16NaOH =$$

$$= 2Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 6\overset{-1}{NaBr} + 6NaCl + 8H_2O$$

Chúng ta xét trường hợp phức tạp hơn, đó là phản ứng oxi hóa đồng sunfua hóa trị một bằng axít nitric đặc :

$$Cu_2S + HNO_3 \rightarrow$$

Trong quá trình phản ứng đồng bị axit nitric oxi hóa, từ số oxi hóa + 1 chuyển đến số oxi hóa + 2, khi đó tạo thành đồng nitrat $Cu(NO_3)_2$. Lưu huỳnh bị axit nitric nóng oxi hóa đến

---

* Quá trình xảy ra theo các giao đoạn

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 + 3NaCl$$

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$

sunfat, tổng số oxi hóa từ - 2 đến + 6. Vì vậy trong quá trình phản ứng có thể tạo thành cả đồng sunfat. Nitơ của axit nitric đặc bị khử đến số oxi hóa + 4, nghĩa là đến NO_2. Có thể biểu diễn phản ứng bằng phương trình sơ đồ sau :

$$\overset{+1\ -2}{Cu_2S} + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + \overset{+6}{CuSO_4} + \overset{+4}{NO_2} + H_2O.$$

đặc

1e. 28e

10e

1e

Vế phải của phương trình chứa số lớn hơn hợp chất. Nhưng nên tính tổng số electron mà các nguyên tử chất khử cho xuất phát từ hợp chất Cu_2S. Phân tử Cu_2S cho cả thảy 10 electron. Số electron mà một nguyên tử nitơ nhận (để tạo thành NO_2) bằng một. Để số electron mà phân tử Cu_2S cho bằng số electron mà phân tử NO_2 nhận, thì phải đặt hệ số 10 ở phân tử NO_2. Hệ số ở Cu_2S bằng một. Chúng ta xác định tổng số phân tử axit nitric tham gia phản ứng và đặt hệ số 12 ở vế trái phương trình cho HNO_3. Trong quá trình phản ứng tạo thành 6 phân tử nước :

$$Cu_2S + 12HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + CuSO_4 + 10NO_2 + 6H_2O.$$

Phương trình ion-phân tử của phản ứng oxi hóa - khử

Chúng ta viết phương trình phân tử và ion-phân tử của phản ứng kẽm tương tác với dung dịch đồng sunfat :

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu,$$

$$\overset{0}{Zn} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + \overset{0}{Cu}\downarrow$$

Sau khi bỏ các ion sunfat không tham gia quá trình oxi hóa-khử, phản ứng oxi hóa- khử được biểu diễn bằng phương trình ion - phân tử :

$$\underset{\text{chất khử}}{Zn^{o}} + \underset{\text{chất oxi hóa}}{Cu^{2+}} = \underset{\text{dạng oxi hóa}}{Zn^{2+}} + \underset{\text{dạng khử}}{Cu^{o}}$$

Phương trình ion - phân tử tương tự được viết đối với phản ứng xảy ra khi nhúng thanh kẽm vào dung dịch $CuCl_2$ hoặc một muối khác của đồng :

$$\overset{o}{Zn} + \overset{+2}{CuCl_2} = \overset{+2}{ZnCl_2} + \overset{o}{Cu},$$

$$\overset{o}{Zn} + \overset{2+}{Cu} + 2Cl^- = \overset{2+}{Zn} + 2Cl^- + \overset{o}{Cu}.$$

Sau khi bỏ các ion clo không tham gia vào quá trình oxi hóa - khử, chúng ta thu được cùng một phương trình ion phân tử.

$$\overset{o}{Zn} + \overset{2+}{Cu} = \overset{2+}{Zn} + \overset{o}{Cu}.$$

Từ ví dụ đó thấy rằng, cũng giống như phản ứng trao đổi, phản ứng oxi hóa -khử trong dung dịch các chất điện li xảy ra với sự tham gia của các ion. Chính phương trình ion - phân tử của phản ứng oxi hóa khử phản ánh một cách rõ ràng hơn thực chất của quá trình oxi hóa- khử. Khi viết phương trình ion - phân tử người ta sử dụng các quy tắc chung về lập phương trình ion - phân tử. Chất điện li mạnh được viết dưới dạng ion ; chất điện li yếu, chất kết tủa và chất khi được viết dưới dạng không phân li (dưới dạng phân tử) ; các ion không tham gia phản ứng thì bỏ đi.

Từ phương trình phản ứng oxi hóa kẽm bởi các ion Cu^{2+} chúng ta tách ra quá trình oxi hóa và quá trình khử ;

$$Zn = Zn^{2+} + 2e \text{ (quá trình oxi hóa).}$$

$$Cu^{2+} + 2e = Cu \text{ (quá trình khử).}$$

Nếu tổng cộng các quá trình đó, thì chúng ta thu được phương trình ion - phân tử của phản ứng oxi hóa - khử giữa

kẽm và dung dịch muối đồng. Vì vậy quá trình oxi hóa và quá trình khử được gọi là các bán phản ứng của phản ứng oxi hóa - khử.

Chúng ta viết phản ứng $KMnO_4$ tương tác với axit clohiđric đã xét ở trên dưới dạng ion - phân tử :

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

Biết rằng $KMnO_4$, HCl, $MnCl_2$ và KCl là các chất điện li mạnh, Cl_2 là chất khí, còn H_2O là chất điện li yếu ; chúng ta biểu diễn phương trình dưới dạng ion - phân tử :

$$2K^+ + 2MnO_4^- + 16Cl^- + 16H^+ =$$

$$= 2Mn^{2+} + 4Cl^- + 5Cl_2 + 2K^+ + 2Cl^- + 8H_2O$$

Sau khi bỏ các ion cùng tên, chúng ta thu được phương trình ion - phân tử rút gọn :

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Từ phương trình ion - phân tử chúng ta rút ra được rằng 2 ion MnO_4^- oxi hóa 10 ion clorua với sự tham gia của 16 ion hiđro.

Khi đó tạo thành 2 ion Mn^{2+}, 5 phân tử Cl_2 và 8 phân tử H_2O.

Ở phương trình phản ứng ion - phân tử viết đúng, số nguyên tử của mỗi nguyên tố và tổng điện tích của tất cả các ion ở vế trái và vế phải của phương trình đều bằng nhau.

Ở phương trình trên số nguyên tử mangan, clo, oxi và hiđro là như nhau ở cả hai vế của phương trình. Tổng các điện tích ở vế phải và vế trái của phương trình cũng bằng nhau và bằng +1 :

Chúng ta viết các bán phản ứng :

$$10Cl^- = 5Cl_2 + 10e \text{ (quá trình oxi hóa).}$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e = 2Mn^{2+} + 8H_2O \text{ (quá trình khử).}$$

Do đó, có thể biểu diễn mỗi phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trong dung dịch chất điện li bằng một phương trình ion - phân tử và chọn các hệ số trong phương trình đó. Khi chọn các hệ số trong phương trình ion - phân tử, cần theo đúng những điều đã được xét đối với các phương trình phân tử. Cần đặt các hệ số ở vế của phương trình sơ đồ có chứa đơn chất. Ví dụ, chúng ta chọn các hệ số ở phương trình ion - phân tử của phản ứng tương tác giữa kẽm với axit nitric loãng.

Từ cấu trúc của nguyên tử kẽm chúng ta biết rằng trong quá trình oxi hóa kẽm có thể cho 2 điện tử và biến thành cation Zn^{2+} . Là kim loại hoạt động, kẽm có thể khử axit nitric loãng đến nitơ tự do. Với sự tham gia của các ion hiđro của axit nitric, oxi của các ion nitrat sẽ tạo thành nước. Khi biết HNO_3 là axit mạnh, có thể biểu diễn phản ứng tương tác giữa kẽm và HNO_3 loãng bằng phương trình sơ đồ ion - phân tử như sau :

$$\overset{0}{Zn} + H^+ + \overset{+5}{NO_3^-} \rightarrow Zn^{2+} + \overset{0}{N_2} + H_2O.$$

Sau khi ghi số oxi hóa của các nguyên tố, chúng ta viết số electron mà nguyên tử kẽm cho và số electron mà phân tử nitơ nhận. Nguyên tử kẽm cho 2 electron, phân tử nitơ nhận 10 electron. Sau khi đơn giản hóa, chúng ta đặt hệ số 5 đối với các ion kẽm, còn hệ số ở phân tử N_2 bằng một. Chúng ta chuyển các hệ số sang vế trái của phương trình : 5 đối với nguyên tử Zn và 2 đối với các ion NO_3^-. Chúng ta xác định số ion hiđro tham gia phản ứng. Để liên kết sáu nguyên tử oxi của hai ion nitrat thành các phân tử nước cần phải có 12 ion H^+ ; khi đó tạo thành 6 phân tử nước :

$$5\overset{0}{Zn} + 12H^+ + 2NO_3^- = 5Zn^{2+} + \overset{0}{N_2} + 6H_2O$$

$$\downarrow \qquad \uparrow$$

$$2e \qquad 5e.\ 3 = 10e$$

$$1 \qquad\quad 5$$

Cũng có thể xác định lượng ion hiđro tham gia phản ứng bằng cách cân bằng tổng điện tích của các ion ở vế phải và vế trái của phương trình . Ở vế phải của phương trình tổng điện tích của tất cả các ion bằng + 10 ; để cho tổng số điện tích của tất cả các ion ở vế trái của phương trình bằng + 10, cần phải lấy 12 ion H^+.

Dễ dàng viết một phương trình ion - phân tử bất kì ở dạng phân tử, nếu biết được các chất đầu. Chẳng hạn, quá trình tương tác của kẽm với axit nitric loãng được biểu diễn bằng phương trình :

$$5Zn + 12HNO_3 = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O.$$

Có nhận xét là không phải lúc nào cũng có thể xẩy ra tự phát phản ứng oxi hóa - khử khi có mặt chất oxi hóa và chất khử. Chẳng hạn, kali pemanganat trong môi trường axit có thể oxi hóa các ion clorua đến clo tự do, nhưng không thể oxi hóa các ion florua đến flo tự do, nhưng không thể oxi hóa các ion florua đến flo tự do. Các ion Fe^{3+} có thể oxi hóa các ion iođua đến iot tự do và không thể oxi hóa các ion bromua đến brom tự do. Sở dĩ như thế là vì flo (được tạo thành khi oxi hóa các ion florua bởi kali pemanganat) lại là chất oxi hóa mạnh. hơn kali pemanganat ; còn brom (được tạo thành khi các ion Fe^{3+} oxi hóa các ion bromua) là chất oxi hóa mạnh hơn các ion Fe^{3+}.

Vì vậy, để đặc trưng định lượng cho độ mạnh của chất oxi hóa và chất khử và để xác định chiều hướng của phản ứng oxi hóa - khử trong dung dịch nước và các dung dịch khác người ta sử dụng các giá trị thế oxi hóa- khử.

§62. ĐƯƠNG LƯỢNG CỦA CÁC CHẤT TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

Đương lượng của chất trong phản ứng oxi hóa - khử bằng khối lượng phân tử của chất tương ứng với một electron tham gia phản ứng. Ví dụ, cần tìm đương lượng của kali pemanganat trong phản ứng

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = \\ = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Để tìm đương lượng của chất trong phản ứng oxi hóa- khử, cần phải chia khối lượng phân tử cho số electron cho hoặc nhận. Ở phản ứng này mangan nhận 5 electron do đó :

$$Đ_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158,0}{5} = 31,6$$

Như vậy, khi pha 1*l* dung dịch kali pemanganat 1N để tiến hành phản ứng trên, thì cần cân 31,6*g* (một đương lượng gam) kali pemanganat, hòa tan nó trong nước, rồi đưa thể tích dung dịch đến 1*l*.

Đương lượng của kali pemanganat ở các phản ứng oxi hóa - khử khác có thể có giá trị khác. Ví dụ, chúng ta xác định đương lượng của kali pemanganat trong phản ứng :

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2Zn(OH)_2 \rightleftharpoons 5MnO_2\downarrow + \\ + K_2SO_4 + 2ZnSO_4 + 2H_2O.$$

Ở trường hợp này mangan trong kali pemanganat nhận 3 electron, do đó :

$$Đ_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{158,0}{3} = 52,7.$$

Như vậy, khi pha 1*l* dung dịch kali pemanganat 1*N* cho phản ứng trên cần lấy không phải 31,6*g* như ở trường hợp thứ nhất,

mà lấy 52,7g kali pemanganat hòa tan nó trong nước, rồi đưa thể tích dung dịch đến 1l.

Trong môi trường kiềm mạnh mangan trong kali pemanganat có thể bị khử từ mức oxi hóa + 7 đến mức oxi hóa + 6. Khi đó sẽ thu được kali manganat là sản phẩm phản ứng :

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Ở phản ứng này mangan của kali pemanganat nhận một điện tử, do đó :

$$Đ_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{1} = \frac{158,0}{1} = 158,0$$

Khi pha dung dịch kali pemanganat 1N để tiến hành phản ứng trong môi trường kiềm mạnh, cần lấy 158,0g muối $KMnO_4$, hòa tan nó trong nước, rồi đưa thể tích dung dịch đến 1l. Thường người ta không tiến hành phép chuẩn độ trong môi trường kiềm mạnh, vì khi đó có thể xẩy ra quá trình phụ đã xét ở trường hợp trước.

§63. THẾ OXI HÓA KHỬ

Một phản ứng oxi hóa- khử bất kì xảy ra trong dung dịch chất điện li có thể là nguồn sinh ra điện năng. Ví dụ, nếu rót dung dịch iođua (KI, NaI) vào dung dịch muối sắt Fe^{3+} ($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$), thì dung dịch có màu vàng do có iot tự do thoát ra :

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$$

Có thể tiến hành phản ứng oxi hóa - khử này giữa các ion Fe^{3+} và các ion iođua sao cho các ion iođua cho electron cho các ion Fe^{3+} một cách không trực tiếp, mà qua một dây dẫn. Muốn vậy, người ta nhúng các điện cực trơ (platin hoặc than) vào các bình đựng dung dịch chứa các ion sắt và dung dịch

chứa các ion iođua, rồi đóng mạch trong và mạch ngoài. Trong mạch xuất hiện dòng điện. Các electron mà các ion iođua cho sẽ đi theo dây dẫn tới điện cực trơ nhúng trong dung dịch muối Fe^{3+}. Sau khi cho electron, các ion iođua bị oxi hóa :

$$2I^- = I_2 + 2e.$$

Dung dịch có màu vàng.

Sau khi nhận electron, các ion Fe^{3+} sẽ bị khử :

$$2Fe^{3+} + 2e = 2Fe^{2+}.$$

Các quá trình oxi hóa ion iođua và khử ion Fe^{3+} đến Fe^{2+} xảy ra ở bề mặt các điện cực trơ. Thế xuất hiện ở giới hạn giữa điện cực trơ và dung dịch chứa dạng khử và dạng oxi hóa của chất được gọi là *thế oxi hóa - khử cân bằng*.

Thế oxi hóa - khử được xác định bởi bản chất của chất và phụ thuộc vào nồng độ dạng khử và dạng oxi hóa, vào pH dung dịch, nhiệt độ và các yếu tố khác (có mặt chất kết tủa, có mặt ion phức v.v..). Có thể tính đại lượng thế oxi hóa - khử ở nhiệt độ 25° C và áp suất 1*atm* theo công thức :

$$E_{o.k} = E^o_{o.k} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{C_{ox}}{C_{kh}}$$

$E_{o.k}$ là thế oxi hóa - khử ; $E^o_{o.k}$ là thế oxi hóa khử chuẩn ; *n* là số electron mà chất khử cho điện cực trơ khi chuyển sang dạng oxi hóa, hoặc chất oxi hóa nhận khi chuyển sang dạng khử ; C_{ox} và C_{kh} là nồng độ (chính xác hơn, là hoạt độ) của dạng oxi hóa và dạng khử. Nếu $C_{ox} = C_{kh} = 1mol/l$, thì thế oxi hóa - khử $E_{o.k} = E^o_{o.k}$ được gọi là thế oxi hóa - khử chuẩn. Thế oxi hóa - khử chuẩn được đo bằng bước nhảy thế xuất hiện ở giới hạn giữa điện cực trơ và dung dịch chứa dạng khử và dạng oxi hóa với hoạt độ của tất cả các chất tham gia bằng

1*mol/l* và được đo ở điều kiện chuẩn. Từ công thức nêu trên thấy rằng đại lượng thế oxi hóa - khử càng lớn, khi nồng độ của dạng oxi hóa càng lớn. Chẳng hạn, đối với bán phản ứng $Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+}$ có thể xác định thế oxi hóa - khử từ đẳng thức

$$E_{o.k} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Thế oxi hóa- khử của ion pemanganat trong môi trường axit phụ thuộc vào nồng độ của các ion hiđro. Các ion hiđro tham gia quá trình oxi hóa - khử kết hợp với các nguyên tử oxi của các ion pemanganat thành phân tử ít phân li :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Vì vậy thế oxi hóa - khử của ion pemanganat phụ thuộc vào nồng độ của các ion hiđro và được xác định theo công thức.

$$E_{o.k} = E^{o}_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} +$$

$$+ \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} ; E^o = 1,51V.$$

Bảng 8 đưa ra thế oxi hóa - khử chuẩn của một số hệ, được đo đối với điện cực hiđro chuẩn.

Thế oxi hóa - khử chuẩn, xác định một cách đương lượng tính chất oxi hóa của chất oxi hóa (của dạng oxi hóa) và tính chất khử của chất khử (của dạng khử). Ví dụ, đối với bán phản ứng đang xét với ion pemanganat, thế đặc trưng cho tính chất oxi hóa của ion pemanganat trong môi trường axit và tính chất khử của ion Mn^{2+}.

Đại lượng thế oxi hóa - khử càng lớn, thì tính chất oxi hóa của dạng oxi hóa càng mạnh và tính chất khử của dạng khử càng yếu. Từ bảng 8 chúng ta thấy rằng thế oxi hóa - khử chuẩn của flo có trị số cực đại

BẢNG 8

Thế oxi hóa – khử chuẩn của một số hệ trong dung dịch nước ở 25°C

Dạng oxi hóa	Phương trình phản ứng xác định thế	E°, V
$MnO_4^- + 8H^+$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$MnO_4^- + 4H^+$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+ 1,69
$MnO_4^- + 2H_2O$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2\downarrow + 4OH^-$	+ 0,60
MnO_4^-	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+ 0,56
$MnO_2 + 4H^+$	$MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e = + Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23
Mn^{3+}	$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	+ 1,51
$Cr_2O_7^{2-} + H^+$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$	– 1,13
$NO_3^- + 4H^+$	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+ 0,96
$2NO_3^- + 12H^+$	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O$	+ 1,24

Dạng oxi hóa	Phương trình phản ứng xác định thế	E°, V
$NO_3^- + 10H^+$	$NO_3^- + 10H^+ + 8e =$ $= NH_4^+ + 3H_2O$	+ 0,87
$HNO_2 + H^+$	$HNO_2 + H^+ + e =$ $= NO + H_2O$	+ 0,99
$NO_3^- + 3H^+$	$NO_3^- + 3H^+ + e =$ $= HNO_2 + H_2O$	+ 0,94
S	$S\downarrow + 2e = S^{2-}$	−0,48
$S + 2H^+$	$S\downarrow + 2H^+ + 2e = H_2S$	+ 0,14
$SO_4^{2-} + 4H^+$	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e =$ $= SO_2 + 2H_2O$	+ 0,17
$SO_4^{2-} + 8H^+$	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e =$ $= S\downarrow + 4H_2O$	+ 0,36
F_2	$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2,85
Cl_2	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,36
Br_2	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+ 1,08
I_2	$I_2 + 2e = 2I^-$	+ 0,53
Co^{3+}	$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+ 1,84
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0,77
PbO_2	$PbO_2 + 4H^+ + 2e =$ $= Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,45
Pb(IV)	$PbO_3^{2-} + 2e + 6H^+ =$ $= Pb^{2+} + 3H_2O$	+ 1,69

TIẾP BẢNG 8

Dạng oxi hóa	Phương trình phản ứng xác định thế	E^o, *V*
Sn(IV)	$SnO_3^{2-} + 2e + 6H^+ = Sn^{2+} + 3H_2O$	+ 0,15
$O_2 + 2H^+$ $H_2O_2 + 2H^+$	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+ 0,68 + 1,77

Thế oxi hóa - khử chuẩn của những hệ chất rắn hoặc chất lỏng thuộc về dung dịch bão hòa của chất rắn hoặc chất lỏng, còn của những hệ chất khí thuộc về dung dịch bão hòa chất khí ở áp suất 1*atm*.

$E^o_{F_2/2F^-}$ = +2,85V. Do đó, flo là chất oxi hóa mạnh nhất.

Ion pemanganat không thể oxi hóa ion florua đến flo tự do. Trong môi trường axit, thế oxi hóa - khử chuẩn của ion pemanganat nhỏ hơn $E^o_{F_2/2F^-}$. Có thể oxi hóa các ion florua ở thể nóng chảy bằng chất oxi hóa mạnh nhất là dòng điện.

Khi so sánh các đại lượng thế oxi hóa - khử chuẩn của các chất tham gia, có thể rút ra kết luận về khả năng tự tiến hành của phản ứng oxi hóa - khử ở các điều kiện gần với các điều kiện chuẩn.

Phản ứng oxi hóa - khử tự xẩy ra, nếu thế oxi hóa - khử của hệ với sự tham gia của chất oxi hóa lớn hơn thế oxi hóa - khử của hệ với sự tham gia của chất khử, nghĩa là nếu SĐĐ của pin ganvani được tạo thành từ hai nửa pin đó có giá trị dương.

Khi so sánh các giá trị thế oxi hóa - khử chuẩn chúng ta thấy rằng $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ lớn hơn $E^o_{I_2/2I^-}$ (+ 0,77 và + 0,53V), nghĩa là các ion Fe^{3+} là chất oxi hóa mạnh hơn so với iot tự do. Do

đó, các ion Fe^{3+} oxi hóa các ion iođua đến iot tự do. Nếu lập pin ganvani làm việc do phản ứng oxi hóa các ion iođua bởi các ion sắt Fe^{3+}, thì SĐĐ của nó sẽ có giá trị dương :

$$\text{SĐĐ} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^{o}_{I_2/2I^-} = +0,77 - 0,53 = +0,24V.$$

Khi so sánh các thế oxi hóa - khử, có thể so sánh tính chất khử hoặc oxi hóa các chất khác nhau. Ví dụ chúng ta hãy xét xem tính chất oxi hóa của các halogen trong dãy Cl_2, Br_2, I_2 và tính chất khử của các ion hagolennua trong dãy Cl^-, Br^-, I^- thay đổi như thế nào, nếu thế oxi hóa - khử chuẩn của chúng có các giá trị sau đây :

$$E^{o}_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36V \; ; \; E^{o}_{Br_2/2Br^-} = +1,08V \; ;$$

$$E^{o}_{I_2/2I^-} = +0,53V$$

Từ các giá trị thế oxi hóa - khử chúng ta thấy rằng trong dãy Cl_2, Br_2, I_2 tính chất oxi hóa của các halogen giảm. Iot tự do là chất oxi hóa yếu nhất trong các halogen. Trong dãy Cl^-, Br^-, I^- tính chất khử tăng lên. Các ion iođua có tính chất khử mạnh nhất trong các ion halogenua.

Chúng ta hãy xác định xem các ion Fe^{3+} có thể oxi hóa các ion bromua đến brôm tự do được không. Từ các giá trị thế oxi hóa - khử chúng ta thấy rằng các ion Fe^{3+} không thể oxi hóa các ion bromua đến brom tự do. Brom là chất oxi hóa mạnh hơn các ion sắt Fe^{3+}. Ngược lại, brom sẽ oxi hóa các ion Fe^{2+} đến Fe^{3+} : màu vàng của brom sẽ biến mất nếu rót brom vào dung dịch muối sắt Fe^{2+} :

$$2Fe^{2+} + Br_2 = 2Fe^{3+} + 2Br^-$$

Lấy một ví dụ nữa. Chúng ta hãy xác định xem các ion pemanganat có thể oxi hóa các ion clorua đến clo tự do trong môi trường axit và trung tính được không. Nhìn bảng chúng

ta tìm được thế oxi hóa - khử chuẩn đối với ion pemanganat trong các môi trường axit và trung tính, cũng như đối với clo :

$$E^{o}_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = +1,51V$$

(trong môi trường axit)

$$E^{o}_{MnO_4^- + 2H_2O / MnO_2 + 4OH^-} = +0,60V$$

(trong môi trường trung tính)

$$E^{o}_{Cl_2 / 2Cl^-} = +1,36V$$

Trong môi trường axit thế oxi hóa - khử chuẩn của ion pemanganat lớn hơn $E^{o}_{Cl_2/2Cl^-}$. Do đó, trong môi trường axit các ion pemanganat sẽ oxi hóa các ion clorua đến clo tự do. Nếu rót dung dịch axit clohiđric, hoặc muối clorua vào dung dịch pemanganat và axit hóa dung dịch bằng axit sunfuric, thì thấy màu tím của pemanganat biến mất.

Trong môi trường trung tính thế oxi hóa - khử chuẩn của hệ với sự tham gia của các ion pemanganat nhỏ hơn rất nhiều so với $E^{o}_{Cl_2/2Cl^-}$. Vì vậy trong môi trường trung tính các ion pemanganat không thể oxi hóa các ion clorua đến clo tự do. Màu tím của pemanganat sẽ không biến mất, nếu không thêm axit vào dung dịch pemanganat và clorua.

Các ví dụ nêu trên chứng tỏ rằng khi sử dụng các giá trị thế oxi hóa - khử chuẩn, có thể đánh giá được độ mạnh của chất oxi hóa và chất khử và xác định được khả năng tiến hành quá trình oxi hóa - khử.

Khi thay đổi nhiệt độ, pH dung dịch, nồng độ các chất tham gia và các yếu tố khác, thì đại lượng thế oxi hóa - khử bị thay đổi. Những thay đổi đó được thấy rõ đối với những hệ có các giá trị thế oxi hóa - khử gần nhau. Ví dụ kali đicromat trong môi trường axit không thể oxi hóa các ion clorua đến clo tự do ở điều kiện chuẩn.

$$E^{o}_{Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O} = +1,33V ;$$

$$E^{o}_{Cl_2 / 2Cl^-} = +1,36V.$$

Khi đun sôi dung dịch kali đicromat sẽ oxi hóa các ion clorua - màu da cam của đicromat sẽ biến mất.

Ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng đến đại lượng thế oxi hóa - khử được thấy từ ví dụ sau đây. Nếu ví dụ giảm nồng độ của các ion Fe^{2+} đi 10 lần so với nồng độ $[Fe^{3+}] = 1 mol/l$, thì thế oxi hóa - khử của hệ

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

sẽ có giá trị sau đây :

$$E_{o.k} = +0,77 + \frac{0,058}{1} \lg 10 =$$

$$+0,77 + 0,058 = +0,83 \text{ V}.$$

NHỮNG VÍ DỤ GIẢI CÁC BÀI TOÁN MẪU

Bài toán. Xác định lượng natri nitrat cần hòa tan trong 800g nước để pha được dung dịch 20%.

Giải : 100g dung dịch 20% chứa 20g chất tan và 80g dung môi nghĩa là :

trong 80g nước cần hòa tan 20g natri nitrat

trong 800g nước cần hòa tan xg natri nitrat

$$x = \frac{800 . 20}{80} = 200g$$

Có nghĩa là, muốn pha dung dịch 20% cần hòa tan 200g natri nitrat trong 800g nước.

Bài toán. Xác định lượng anhiđrit axetic cần hòa tan trong 949g nước để điều chế được dung dịch axit axetic 6%.

Giải. Anhiđrit axetic phản ứng với nước theo phương trình :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH$$
$$102 \qquad 18 \qquad 2.60$$

Cách thứ nhất. 100g dung dịch axit axetic chứa 6g axit axetic, 6g axit này được tạo thành từ 5,1g $\left(\frac{6 \cdot 120}{120} = 5,1\right)$ anhiđrit axetic và 94,9g (100 - 5,1 = 94,9) nước, nghĩa là :

trong 94,9g nước cần hòa tan 5,1g anhiđrit axetic

trong 949g nước cần hòa tan xg anhiđrit axetic

$$x = \frac{949 \cdot 5,1}{94,9} = 51g$$

Cách thứ hai. Khi hòa tan xg anhiđrit axetic trong 949g nước thì thu được $(949 + x)$ g dung dịch, dung dịch này chứa $\left(949 - \frac{18x}{102}\right)g$ và nước $\frac{120x}{102}g$ axit axetic. Vì dung dịch phải là 6%, nên

100g dung dịch chứa 6g CH_3COOH

$(949 + x)$g chứa $\frac{120x}{102}g CH_3COOH$

$$100\frac{120x}{102} = 6(949 + x)$$

$$12000x = 612\ (949 + x)$$

$$12000x = 580788 + 612x$$

$$11388x = 580788$$

$$x = 51g$$

Có nghĩa là muốn pha dung dịch axit axetic 6% cần hòa tan 51g anhiđrit axetic trong 949g nước.

Bài tập. Xác định lượng sắt sunfat ngậm nước $FeSO_4 . 7H_2O$ cần hòa tan trong 372,2*g* nước để thu được dung dịch sắt (II) sunfat 3,8%.

Giải. 1*mol* hoặc 278*g* sắt sunfat ngậm nước chứa 152*g* sắt (II) sunfat và 126*g* nước kết tinh. Trong quá trình hòa tan hiđrat tinh thể lượng dung môi tăng tỉ lệ với lượng hiđrat tinh thể. Vì không biết được lượng hiđrat tinh thể nên cũng không biết được lượng dung môi.

Cách thứ nhất. 100*g* dung dịch 3,8% chứa 3,8*g* sắt (II) sunfat, lượng này có trong 6,95*g* $\left(\frac{3,8 . 178}{152} = 6,95\right)$ hiđrat tinh thể và 96,2*g* (100 - 3,8 = 96,2) nước hoặc 6,95*g* hiđrat tinh thể và 93,05*g* nước. Chúng ta đặt và giải tỉ lệ thức :

trong 93,05*g* nước cần hòa tan 6,95*g* $FeSO_4 . 7H_2O$

trong 372,2*g* nước cần hòa tan *x*g $FeSO_4 . 7H_2O$

$$x = \frac{6,95 . 372,2}{93,05} = 27,8g$$

có nghĩa là muốn pha dung dịch sắt (II) sunfat 3,8% cần hòa tan 27,8*g* sắt sunfat ngậm nước trong 372,2*g* nước.

Cách thứ hai. Nếu trong 372,2*g* nước hòa tan *x*g sắt sunfat ngậm nước, thì thu được (372,2 + *x*) *g* dung dịch - dung dịch này chứa $\frac{152x}{278}g$ sắt (II) sunfat. Vì dung dịch phải là dung dịch 3,8%, nên

trong 100*g* dung dịch chứa 3,8*g* $FeSO_4$

- (372,2 + x) *g* - $\frac{152x}{278}g$ $FeSO_4$

$$100\frac{152x}{278} = 3,8(372,2 + x)$$

$$15200x = 1056,4\ (372,2 + x)$$

$$15200x = 393192,08 + 1056,4\ x$$

$$14143,6x = 393192,08$$

$$x = 27,8\ g.$$

Bài toán. Xác định lượng anhiđrit axetic cần hòa tan trong 199g dung dịch đã chứa 30g axit axetic, để pha được dung dịch axit axetic 36%.

Giải. Anhiđrit axetic phản ứng với nước theo phương trình sau :

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH$$
$$102 \qquad 18 \qquad 2.60$$

Cách thứ nhất. 100g dung dịch 36% chứa 36g axit axetic và 64g (100 −36 = 64) nước, hoặc 30,6g $\left(\frac{36 . 102}{120} = 30,6\right)$ anhiđrit axetic và 69,4g (100 - 30,6 = 69,4) nước. Theo điều kiện của bài toán thì 199g dung dịch đã chứa 30g axit axetic và 169g (199 - 30 = 169) nước, hoặc 25,5g $\left(\frac{30 . 102}{120} = 25,5\right)$ anhiđrit axetic và 173,5g (199 - 25,5 = 173,5) nước. Để pha dung dịch axit axetic 36% cần

hòa tan 30,6g $(CH_3CO)_2$ O trong 69,4g nước

hòa tan xg $(CH_3CO)_2$ O trong 173,5g nước

$$x = \frac{30,6 . 173,5}{69,4} = 76,5g$$

Có nghĩa là để dung dịch được pha là dung dịch 36% theo axit axetic thì nó phải chứa 76,5g anhiđrit axetic. Vì trong dung dịch đầu đã hòa tan 25,5g chất này, nên còn cần hòa tan thêm 51g (76,5 - 25,5 = 51) anhiđrit axetic nữa.

Cách thứ hai. Nếu hòa tan xg anhiđrit axetic vào 199g dung dịch đã chứa 30g axit axetic, thì thu được (199 + x)g dung dịch chứa $\left(30 + \frac{120x}{102}\right)$g axit axetic. Vì dung dịch thu được phải là dung dịch 36%, nên chúng ta có tỉ lệ thức :

100g dung dịch chứa 36g CH_3COOH

$$(199 + x)g - \left(30 + \frac{120x}{100}\right)gCH_3COOH$$

$$100\left(30 + \frac{120x}{102}\right) = 36(199 + x)$$

$$306000 + 12000x = 3672\ (199 + x)$$

$$306000 + 12000x = 730728 + 3672x$$

$$8328x = 424728$$

$$x = 51g$$

Có nghĩa là để pha được dung dịch axit axetic 36% cần hòa tan 51g anhiđrit axetic vào trong 199g dung dịch đã chứa 30g axit axetic.

Bài toán : Xác định thể tích amoniac (ở điều kiện chuẩn) cần hòa tan trong 249g nước để thu được dung dịch amoni hiđroxit 35%.

Giải : Sự tạo thành amoni hiđroxit xảy ra theo phương trình sau :

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$
$$17 \qquad 18 \qquad 35$$

Cách thứ nhất. 100g dung dịch amoni hiđroxit 35% chứa 35g amoni hiđroxit (được tạo thành từ 17g, hoặc 1 *mol*, amoniac) và 65g nước. Nếu các chất đầu để pha dung dịch này là amoniac và nước, thì để pha 100g dung dịch cần hòa tan 17g amoniac trong 83g (100 - 17 = 83) nước. Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

trong 83g nước cần hòa tan 17g, hoặc 22,4*l*, NH_3

trong 249g nước cần hòa tan *x*g hoặc *y*l, NH_3

$$x = \frac{249 \cdot 17}{83} = 51g\ ;\ y = \frac{22{,}4 \cdot 249}{83} = 67{,}2l.$$

Để pha dung dịch amoni hiđroxit 35% cần hòa tan 51g, hoặc 67,2l amoniac trong 249g nước.

Cách thứ hai. Nếu hòa tan xg amoniac trong 249g nước, thì thu được $(249 + x)$ y dung dịch, dung dịch này chứa $\frac{35x}{17}$ g amoni hiđroxit. Vì dung dịch là 35% nên

trong 100g dung dịch chứa 35g NH_4OH

trong $(249 + x)$g dung dịch chứa $\frac{35x}{17}$ g NH_4OH

$$100\frac{35x}{17} = 35(249 + x)$$

$$\frac{100x}{17} = 249 + x$$

$$100x = 4233 + 17x$$

$$83x = 4233$$

$$x = 51g$$

Bài toán. Xác định lượng nước cần hòa tan 100g kali sunfat để thu được dung dịch 5%.

Giải : Để pha dung dịch kali sunfat 5% thì

5g K_2SO_4 cần hòa tan trong 95g nước

100g K_2SO_4 cần hòa tan trong xg nước

$$x = \frac{95 \cdot 100}{5} = 1900g.$$

Có nghĩa là để pha dung dịch 5% cần hòa tan 100g kali sunfat, trong 1900g nước.

Bài toán. Xác định lượng nước cần hòa tan 188g kali oxit để thu được dung dịch KOH 5,6%.

Giải. Kali oxit tương tác với nước theo phương trình :

$$K_2O + H_2O = 2KOH.$$

94 18 256

Cách thứ nhất. Theo phương trình phản ứng, khi hòa tan trong nước 188*g*, hoặc 2*mol* $\left(\frac{188}{94} = 2\right)$ kali oxit, thì tạo thành 4*mol* , hoặc 224*g* (4. 56 = 224) KOH. Vì dung dịch là 5,6% nên

5,6*g* KOH chứa trong 100*g* dung dịch

224*g* KOH chứa trong *x*g dung dịch

$$x = \frac{100 \cdot 224}{5,6} = 4000g$$

4000*g* dung dịch thu được khi hòa tan 188*g* kali oxit trong 3812*g* (4000 - 188 = 3812) nước

Cách thứ hai. Nếu hòa tan 188*g* kali oxit trong *x*g nước, thì tạo thành (188 + *x*) *g* dung dịch, trong đó chứa 224*g* $\left(\frac{188 \cdot 122}{94} = 224\right)$ KOH. Trong dung dịch đã cho.

5,6*g* KOH chứa trong 100*g* dung dịch

224*g* KOH chứa trong *x*g dung dịch

$$x = \frac{224 \cdot 100}{5,6} = 4000g$$

4000*g* dung dịch KOH 5,6% chứa 188*g* kali oxit và 3812*g* (4000 - 188 = 3812) nước.

Cách thứ ba. Từ các dữ kiện nêu trên thấy rằng 188*g* kali oxit tạo thành 224*g* KOH, nghĩa là kết hợp với 36*g* (224 - 188 = 36) nước. Nếu hòa tan 188*g* kali oxit trong *x*g nước, thì tạo thành dung dịch trong đó chứa 224*g* KOH và (*x* - 36)*g* nước. Vì dung dịch là 5,6% nên

5,6*g* KOH hòa tan trong 94,4*g* H_2O

224*g* KOH hòa tan trong (*x* - 36)*g* H_2O

$$5,6\ (x - 36) = 94,4 \cdot 224$$
$$5,6x - 201,6 = 21145,6$$
$$5,6x = 21347,2$$
$$x = 3812g.$$

Như vậy, cần hòa tan 188g kali oxit trong 3812g nước để thu được dung dịch KOH 5,6%

Bài toán . Xác định lượng dung dịch KOH 7,93% trong đó cần hòa tan 47g kali oxit để thu được dung dịch KOH 21%.

Giải. Phương trình phản ứng giữa kali oxit và nước đã được đưa ra ở trên.

Cách thứ nhất. 100g dung dịch 21% chứa 21g KOH, dung dịch này có thể được tạo thành từ 17,63g $\left(\frac{21 \cdot 94}{112} = 17,63\right)$ K_2O và 82,37g (100 - 17,63 =82,37) nước. Trong trường hợp này cần hòa tan K_2O không phải trong nước, mà trong dung dịch KOH 7,93% . 100g dung dịch 7,93% có thể thu được bằng cách hòa tan 6,66g $\left(\frac{7,93 \cdot 94}{112} = 6,66\right)$ K_2O trong 93,34g nước. Để pha dung dịch KOH 21%.

Cần hòa tan 17,63 g K_2O trong 82,3g nước

Cần hòa tan xg K_2O trong 93,94g nước

$$x = \frac{17,63 \cdot 93,34}{82,37} = 19,98g$$

Vì trong 100g dung dịch đầu đã chứa 6,66g K_2O, nên cần hòa tan thêm 13,32g (19,98 - 6,66 = 13, 32) K_2O nữa.

Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

13,32g K_2O hòa tan trong 100g dung dịch

47g K_2O - - xg dung dịch

$$x = \frac{47 \cdot 100}{13,32} = 353g$$

Cách thứ hai. Nếu hòa tan 47g K_2O trong xg dung dịch KOH 7,93% thì thu được $(47 + x)g$ dung dịch, dung dịch này chứa $\left(\frac{47 \cdot 112}{94} + 0,0793x\right)g$ hoặc $(56 + 0,0793x)g$, KOH. Vì dung dịch phải là 21%, nên

trong 100g dung dịch phải hòa tan 21g KOH

- (47 + x)g - - (56 + 0,0793x)g KOH

$$21(47 + x) = 100\ (56 + 0{,}0793x)$$

$$987 + 21x = 5600 + 7{,}93x$$

$$13{,}67x = 4613$$

$$x = 353g$$

Như vậy, khi hòa tan 47g K_2O trong 353g dung dịch KOH 7,93%, thì tạo thành dung dịch KOH 21%.

Bài toán. Xác định lượng dung dịch axit sunfuric 61,25% cần hòa tan 40g anhiđrit sunfuric để thu được dung dịch axit sunfuric 83,5%.

Giải. Anhiđrit sunfuric phản ứng với nước theo phương trình sau đây :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$80 \quad 18 \quad 98$$

Cách thứ nhất. Trong 100g dung dịch 73,5% chứa 73,5g axit sunfuric, lượng axit này được tạo thành từ $60g\left(\frac{73{,}5 \cdot 80}{98} = 60\right)$ anhiđrit sunfuric. Để thu được dung dịch đó cần hòa tan 60g anhiđrit sunfuric trong 40g (100 - 60 = 40) nước. Trong 100g dung dịch 61,25% chứa 61,25g axit sunfuric, lượng axit này được tạo thành từ $50g\left(\frac{61{,}25 \cdot 80}{98} = 50\right)$ anhiđrit sunfuric. Có nghĩa là trong 100g dung dịch này chứa 50g anhiđrit sunfuric và 50g nước để pha dung dịch axit sunfuric 83,5% cần.

trong 40g nước hòa tan 60g SO_3

trong 50g nước hòa tan xg SO_3

$$x = \frac{50 \cdot 60}{40} = 75g$$

Kết quả là thu được 125 g (50 + 75 = 125) dung dịch. Vì 50g nước chứa trong 100g dung dịch axit sunfuric 61,25% , nên muốn thu được dung dịch axit sunfuric 73,5% cần hòa tan 25g (125 - 100 = 25) anhiđrit sunfuric trong 100g dung dịch 61,25%. Từ đó :

cần hòa tan 25g SO_3 trong 100g dung dịch

cần hòa tan 40g SO_3 trong $x g$ dung dịch

$$x = \frac{100 \cdot 40}{25} = 160g$$

Có nghĩa là, để thu được dung dịch axit sunfuric 73,5% cần hòa tan 40g anhiđrit sunfuric trong 160g dung dịch axit sunfuric 61,25%.

Cách thứ hai. Nếu hòa tan 40g anhiđrit sunfuric trong $x g$ dung dịch axit sunfuric 61,25%, trong đó chứa 0,6125 $x g$ axit sunfuric, thì tạo thành $(40 + x)g$ dung dịch trong đó chứa $\left(\frac{40 \cdot 98}{80} + 0{,}6125x\right)g$, hoặc $(49 + 0{,}6125\ x)g$, axit sunfuric. Vì dung dịch thu được phải là 73,5% , nên

trong 100g dung dịch phải chứa 73,5g H_2SO_4

trong $(40 + x)g$ - - $(49 + 0{,}6125\ x)g$ H_2SO_4

$$73{,}5\ (40 + x) = 100\ (49 + 0{,}6125x)$$

$$2940 + 73{,}5x = 4900 + 61{,}25x$$

$$12{,}25x = 1960$$

$$x = 160g.$$

Bài toán . Xác định nồng độ phần trăm của dung dịch thu được khi hòa tan 60g đường trong 540g nước.

Giải. Khi hòa tan 60g đường trong 540g nước thì tạo thành 600g (60 + 540 = 600) dung dịch. Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

$$600g \text{ là } 100\%$$

$$60g \text{ là } x\%$$

$$x = \frac{60 \cdot 100}{600} = 10\%$$

Có nghĩa, dung dịch thu được là dung dịch 10%.

Bài toán. Xác định nồng độ phần trăm của dung dịch axit sunfurơ thu được khi hòa tan 3,36*l* (điều kiện chuẩn) khí sunfurơ trong 740,4*g* nước.

Giải. Khí sunfurơ phản ứng với nước tạo thành axit sunfurơ theo phương trình .

$$\underset{64}{SO_2} + \underset{18}{H_2O} = \underset{82}{H_2SO_3}$$

Cách thứ nhất. Theo điều kiện của bài toán phải hòa tan 3,36*l* hoặc $0,15mol\left(\frac{3,36}{22,4} = 0,15\right)$, hoặc 9,6*g* (0,15 . 64 = 9,6) khí sunfurơ, kết quả tạo thành 750*g* (740, 4 + 9,6 = 750) dung dịch. Theo phương trình phản ứng từ 0,15*mol* khí sunfurơ tạo thành 0,15*mol*, hoặc 12,3*g* (0,15 . 82 = 12,3), axit sunfurơ. Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

$$750g \text{ là } 100\%$$

$$12,3g \text{ là } x\%$$

$$x = \frac{12,3 \cdot 100}{750} = 1,64\%$$

Có nghĩa là thu được dung dịch axit sunfurơ 1,64%.

Cách thứ hai. Khối lượng của 3,36*l* khí sunfurơ là $9,6g\left(\frac{3,36 \cdot 64}{22,4} = 9,6\right)$. Khi hòa tan nó trong 740,4*g* nước sẽ tạo thành 750*g* (740,4 + 9,6 = 750) dung dịch .

Theo phương trình phản ứng khí sunfurơ với nước

64g SO_2 tạo thành 82g H_2SO_3

9,6g SO_2 - xg H_2SO_3

$$x = \frac{82 . 9,6}{64} = 12,3g$$

750g là 100%

12,3g là x%

$$x = \frac{12,3 . 100}{750} = 1,64\% .$$

Bài toán. Xác định nồng độ phần trăm của sắt (II) sunfat trong dung dịch thu được khi hòa tan 41,7g sắt sunfat ngậm nước $FeSO_4 . 7H_2O$ trong 258,3g nước.

Giải. 1 *mol*, hoặc 278g sắt sunfat ngậm nước chứa 152g (II) sunfat. Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

trong 278g $FeSO_4 . 7H_2O$ chứa 152g $FeSO_4$

trong 41,7g $FeSO_4 . 7H_2O$ chứa xg $FeSO_4$

$$x = \frac{22,8 . 41,7}{278} = 22,8g.$$

Khi hòa tan 41,7g sắt sunfat ngậm nước trong 258,3g nước thì tạo thành 300g dung dịch, trong đó chứa 22,8g sắt (II) sunfat

300g là 100%

22,8g x_1 %

$$x_1 = \frac{22,8 . 100}{300} \quad 7,6\%$$

Có nghĩa là thu được dung dịch 7,6%.

Bài toán. Xác định nồng độ mol của dung dịch thu được khi trộn 200*ml* dung dịch axit sunfuric 8*M* và 300*ml* dung dịch axit sunfuric 2*M*

Giải. 200*ml* dung dịch 8*M* chứa 1,6 *mol* (0,2. 8 = 1,6) còn 300 *ml* dung dịch 2*M* chứa 0,6*mol* (0,3 . 2 = 0,6) axit sunfuric.

Trong 500*ml* dung dịch thu được (200 + 300 = 500) có 2,2 *mol* (1,6 + 0,6 = 2,2) axit sunfuric, còn trong 1*l* dung dịch đó có 4,4 *mol* $\left(\frac{2,2}{0,5} = 4,4\right)$ axit sunfuric. Thu được dung dịch 4,4M.

Bài toán. Xác định nồng độ phần trăm của dung dịch axit clohiđric 8*M* có khối lượng riêng bằng 1,23 g/cm^3.

Giải. 1*l* dung dịch 8*M* chứa 8*mol*, hoặc 292*g* (8.36,5 = 292) hiđroclorua. Khối lượng của 1*l* dung dịch đó bằng 1230*g* (1,23 . 1000 = 1230). Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

1230*g* dung dịch là 100%

292*g* dung dịch là *x*%

$$x = \frac{292 . 100}{1230} = 23,74\%$$

Dung dịch axit clohiđric 8*M* chứa 23,74% HCl theo khối lượng.

Bài toán. Xác định nồng độ mol và nồng độ đương lượng của dung dịch axit photphoric 47,7%, có khối lượng riêng bằng 1,315g/cm^3

Giải. Khối lượng của 1*l*, hoặc 1000 *ml*, dung dịch 47,7% bằng 1315*g* (1,315. 1000 = 1315). Trong dung dịch đó chứa 627,3*g* $\left(\frac{47,7 . 1315}{100} = 627,3\right)$, hoặc 6,4 *mol* $\left(\frac{627,3}{98} = 6,4\right)$, axit photphoric. Có nghĩa dung dịch là 6,4 *M*.

Vì axit photphoric là axit ba bậc nên 1*mol* của nó chứa 3 đương lượng gam, còn 1*l* dung dịch đó chứa 19,2 đương lượng gam (6,4. 3 = 19,2) H_3PO_4. Nồng độ đương lượng của dung dịch bằng 19,2.

Bài toán. Xác định lượng dung dịch axit clohiđric 10% và 30% cần để pha 600*g* dung dịch 15%.

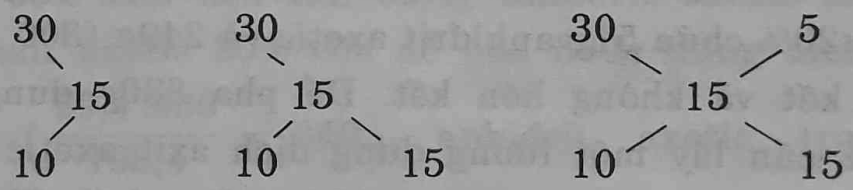
Giải. *Cách thứ nhất*. Nếu thêm *x*g dung dịch 10% trong đó chứa 0,1*x*g HCl vào 100*g* dung dịch 30% trong đó chứa 30*g*

HCl, thì thu được $(100 + x)g$ dung dịch chứa $(30 + 0,1x)g$ HCl. Dung dịch thu được phải là 15% nghĩa là :

$$\begin{array}{lll} 100g \text{ dung dịch chứa} & & 15g \text{ HCl} \\ (100 + x)g & - & (30 + 0,1x)g \text{ HCl} \\ 15(100 + x) & = & 100\ (30 + 0,1x) \\ 1500 + 15x & = & 3000 + 10x \\ 5x & = & 1500 \\ x & = & 300g \end{array}$$

Có nghĩa là, để pha $400g$ $(100 + 300 = 400)$ dung dịch 15% cần lấy $100g$ dung dịch axit clohiđric 30% và $300g$ dung dịch axit clohiđric 10%, còn để pha $600g$ dung dịch cần $150g$ $\left(\frac{100 \cdot 600}{400} = 150\right)$ dung dịch axit clohiđric 30% và $450g$ $\left(\frac{300 \cdot 600}{400} = 450\right)$ dung dịch axit clohiđric 10%.

Cách thứ hai. Để giải kiểu bài toán này có thể áp dụng phương pháp trộn lẫn. Chúng ta viết nồng độ của các dung dịch đầu và của dung dịch cần pha như ở sơ đồ I.



Sau đó lấy nồng độ lớn trừ đi nồng độ cần pha và ghi kết quả như ở sơ đồ II, còn hiệu số nồng độ cần pha và nồng độ nhỏ được ghi ở sơ đồ III. Số 5 và 15 cho biết cần lấy dung dịch 30% và 10% với tỉ lệ khối lượng như thế nào để thu được dung dịch 15% ; muốn pha $20g$ $(5 + 15 = 20)$ dung dịch 15% cần lấy $5g$ dung dịch axit clohiđric 30% và $15g$ dung dịch axit 10%. Để pha $600g$ dung dịch 15% cần trộn $150g$ $\left(\frac{5 \cdot 600}{20} = 150\right)$ dung dịch axit clohiđric 30% và $450g$ $\left(\frac{15 \cdot 600}{20} = 450\right)$ dung dịch axit clohiđric 10%.

Bài toán. Xác định lượng anhiđrit axetic và dung dịch axit axetic 20% cần để pha 830*g* dung dịch axit axetic 60%.

Giải. Anhiđrit axetic phản ứng với nước theo phương trình :

$$(CH_3CO)_2\ O + H_2O = 2CH_3COOH.$$
$$102 \qquad 18 \qquad 2.60$$

Cách thứ nhất. 83*g* dung dịch 60% chứa 498*g* $\left(\frac{830 . 60}{100} = 498\right)$, hoặc 8,3*mol* $\left(\frac{498}{60} = 8,3\right)$ axit axetic, lượng axit này có thể thu được từ 4,15 *mol* $\left(\frac{8,3}{2} = 4,15\right)$, hoặc 423,3*g* (4,15 . 102 = 423,3) anhiđrit axetic.

Điều đó có nghĩa là trong dung dịch thu được phải có 423,3g anhiđrit axetic và 406,7 (830 - 423,3 = 406,7) nước liên kết và không liên kết. 300*g* dung dịch 20% chứa 60*g*, hoặc 1*mol* axit axetic, lượng này được tạo thành từ 0,5 *mol*, hoặc 51*g* (102 . 0,5 = 51) anhiđrit axetic. Điều đó có nghĩa là 300*g* dung dịch axit axetic 20% chứa 51*g* anhiđrit axetic và 249*g* (300 - 51 =249) nước liên kết và không liên kết. Để pha 830*g* dung dịch axit axetic 60% cần lấy một lượng dung dịch axit axetic 20% trong đó chứa 406,7*g* nước liên kết và không liên kết. Chúng ta tìm lượng này từ tỉ lệ thức :

249*g* H_2O chứa trong 300*g* dung dịch
406,7 *g* H_2O chứa trong *x*g dung dịch

$$x = \frac{300 . 406,7}{249} = 490\,g.$$

Có nghĩa là để pha 830*g* dung dịch axit axetic 60% cần hòa tan 340*g* (830 - 490 = 340) anhiđrit axetic vào 490*g* dung dịch axit axetic 20%.

Cách thứ hai. Nếu hòa tan xg anhiđrit axetic, anhiđrit này có khả năng tạo thành $\frac{120x}{102}$g, hoặc $\frac{20x}{17}$g axit axetic, vào 100g dung dịch 20% và đã chứa 20g axit axetic, thì tạo thành $(100 + x)$g dung dịch chứa $\left(20 + 20\frac{x}{17}\right)$g axit axetic.

Trong dung dịch đã cho

60g CH_3COOH chứa trong 100g dung dịch

$$\left(20 + \frac{20x}{17}\right)g\ CH_3COOH - (100 + x)g -$$

$$60(100 + x) = 100\left(20 + \frac{20x}{17}\right)$$

$$102000 + 1020x = 34000 + 2000x$$

$$980x = 68000$$

$$x = 69{,}4g$$

Có nghĩa là, để pha 169,4g (100 + 69,4 = 169,4) dung dịch axit axetic 60% cần hòa tan 69,4g anhiđrit axetic trong 100g dung dịch axit axetic 20% còn để pha 830g dung dịch cần hòa tan 340g $\left(\frac{69{,}4 \cdot 830}{196{,}4} = 340\right)$ anhiđrit axetic trong 490g $\left(\frac{100 \cdot 830}{169{,}4} = 490\right)$ dung dịch 20%.

Cách thứ ba. Nếu biểu diễn nồng độ của các dung dịch axit axetic 60% và 20% đối với anhiđrit axetic, còn anhiđrit axetic được coi là dung dịch 100%, thì có thể áp dụng quy tắc trộn lẫn :

120g CH_3COOH là 60%

102g $(CH_3CO)_2O$ là x%

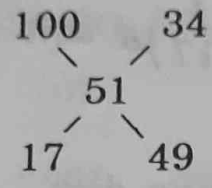
$$x = \frac{102 \cdot 60}{120} = 51\%$$

120g CH_3COOH là 20%

102g $(CH_3CO)_2$ là x_1%

$$x_1 = \frac{102 \cdot 20}{120} = 17\%$$

Từ sơ đồ



thấy rằng khi hòa tan 34g anhiđrit axetic trong 49 *gam* dung dịch axit axetic 20% sẽ tạo thành 83g (34 + 49 = 83) dung dịch axit axetic 60% . Chúng ta tìm thấy rằng muốn pha 830g dung dịch axit axetic 60% cần hòa tan 340g anhiđrit axetic trong 490g dung dịch axit axetic 20%.

Bài toán. Xác định lượng anhiđrit sunfuric và dung dịch axit sunfuric 49% cần để pha 450g dung dịch axit sunfuric 83,3%.

Giải. Anhiđrit sunfuric phản ứng với nước theo phương trình

$$\underset{80}{SO_3} + \underset{18}{H_2O} = \underset{98}{H_2SO_4}.$$

Cách thứ nhất. 450g dung dịch 83,3% chứa 374,85g $\left(\frac{450 \cdot 83,3}{100} = 374,85\right)$, hoặc 3,83 *mol* $\left(\frac{374,85}{98} = 3,83\right)$ axit sunfuric, lượng axit này được tạo thành từ 3,83 *mol*, hoặc 306g (3,83 . 80 = 306) anhiđrit sunfuric. Có nghĩa là trong 450g dung dịch có 306g anhiđrit sunfuric và 144g nước liên kết và không liên kết. 100g dung dịch axit sunfuric 49% chứa 49g, hoặc 0,5 *mol* $\left(\frac{49}{98} = 0,5\right)$ H_2SO_4, lượng axit này được tạo thành từ 0,5 *mol* hoặc 40g (0,5 . 80 = 40) anhiđrit sunfuric. Do đó, 100g dung dịch axit sunfuric 49% chứa 40g anhiđrit sunfuric và 60g (100 − 40 = 60) nước liên kết và không liên kết. Trong dung dịch thu được phải chứa 144g nước, lượng nước này chỉ chứa trong dung dịch axit sunfuric 40%. Chúng ta tìm lượng dung dịch H_2SO_4 40% chứa lượng nước như thế.

60g nước chứa trong 100g dung dịch

144g nước chứa trong $x g$ dung dịch

$$x = \frac{100 \cdot 144}{60} = 240g$$

Có nghĩa là, để pha 450g dung dịch H_2SO_4 83,3% cần hòa tan 210g (450 - 240 = 210) anhiđrit sunfuric trong 240g dung dịch axit sunfuric 49%.

Cách thứ hai. Nếu hòa tan xg anhiđrit sunfuric, tạo thành $\frac{98x}{80}g$ axit sunfuric, trong 100g dung dịch 49% chứa 49g axit sunfuric, thì thu được $(100 + x)g$ dung dịch chứa $\left(49 + \frac{98x}{80}\right)g$ axit sunfuric. Trong dung dịch đã cho.

83,3g H_2SO_4 chứa trong 100g dung dịch

$$\left(49 + \frac{98x}{80}\right)g\, H_2SO_4 - (100 + x)\, g -$$

$$83{,}3(100 + x) = 100\left(49 + \frac{98x}{80}\right)$$

$$666400 + 6664x = 392000 = 9800x$$

$$3136x = 274400$$

$$x = 87{,}5g$$

Có nghĩa là, khi hòa tan 87,5g anhiđrit sunfuric trong 100g dung dịch axit sunfuric 49%, thì tạo thành 187,5g (100 + 87,5 = 187,5) dung dịch axit sunfuric 83,3%, còn để pha 450g dung dịch đó cần hòa tan 210g $\left(\frac{87{,}5 \cdot 450}{187{,}5} = 210\right)$ anhiđrit sunfuric trong 240g $\left(\frac{100 \cdot 450}{187{,}5} = 240\right)$ dung dịch axit sunfuric 49%.

Cách thứ ba. Chúng ta biểu diễn nồng độ của các dung dịch axit sunfuric 49% và 83,3% đối với anhiđrit sunfuric, còn anhiđrit sunfuric được xem như dung dịch 100% , do đó cho phép áp dụng quy tắc trộn lẫn : 98g H_2SO_4 là 49%

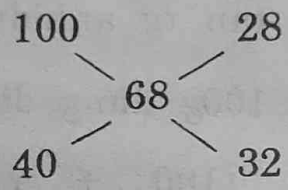
$$80g\ SO_3 \text{ là } x\%$$

$$x = \frac{80 \cdot 49}{98} = 40\%$$

$$98g\ H_2SO_4 \text{ là } 83,3\%$$

$$80g\ SO_3 \text{ là } x_1\ \%$$

$$x_1 = \frac{83,3 \cdot 80}{98} = 68\% ;$$



Từ sơ đồ nêu trên thấy rằng khi hòa tan 28g anhiđrit sunfuric trong 32g dung dịch axit sunfuric 49%, thì tạo thành 60g (28 + 32 = 60) dung dịch axit sunfuric 83,3% còn để pha 450g dung dịch đó cần hòa tan 210g $\left(\frac{28 \cdot 450}{60} = 210\right)$ anhiđrit sunfuric trong 240g $\left(\frac{32 \cdot 450}{60} = 240\right)$ dung dịch axit sunfuric 49%.

Bài toán. Xác định lượng bạc nitrat được kết tinh ra khi làm lạnh 2500g dung dịch bão hòa ở 60°C đến 10°C (độ tan của bạc nitrat bằng 525g ở 60°C và 170g ở 10°C).

Giải. Ở 60°C 100g nước hòa tan 525g bạc nitrat, tạo thành 625g (100 + 525 = 625) dung dịch. Từ đó :

$$625g \text{ dung dịch chứa } 525g\ AgNO_3$$

$$2500g \text{ dung dịch chứa } xg\ AgNO_3$$

$$x = \frac{525 \cdot 2500}{625} = 2100g.$$

Có nghĩa là 2500g dung dịch chứa 2100g bạc nitrat và 400g (2500 −2100 = 400) nước. Bạc nitrat kết tinh ra dưới dạng muối khan, vì vậy lượng dung môi không bị thay đổi. Ở 10°C

100g nước có thể chứa 170g bạc nitrat còn 400g nước chứa 680g (170 . 4 = 680). Có nghĩa là từ 2100g bạc nitrat chứa trong dung dịch sẽ có 680g ở lại trong dung dịch, còn 1420g (2100 - 680 = 1420) sẽ kết tinh.

Bài toán. Xác định lượng hiđrat tinh thể magie sunfat $MgSO_4 . 6 H_2O$ được kết tinh ra khi làm lạnh 1642g dung dịch magie sunfat bão hòa ở 80°C xuống 20°C (độ tan của muối khan magie sunfat bằng 64,2g ở 80°C và 44,5g ở 20°C.

Giải. 100g nước ở 80°C hòa tan 64,2g magie sunfat, tạo thành 164,2g dung dịch. Trong dung dịch này

64,2g $MgSO_4$ chứa trong 164,2g dung dịch

xg $MgSO_4$ chứa trong 1642g dung dịch

$$x = \frac{64,2 . 1642}{164,2} = 642g$$

Có nghĩa là 1642g dung dịch ở 80°C chứa 642g magie sunfat và 1000 g (1642 - 642 = 1000) nước. Khi hiđrat tinh thể magie sunfat được tách ra, thì lượng nước sẽ bị thay đổi. Trong 1*mol*, hoặc 228g hiđrat tinh thể chứa 120g magie sunfat và 108g nước kết tinh.

Cách thứ nhất. Nếu có bay hơi toàn bộ dung dịch, thì magie sunfat sẽ chuyển thành hiđrat tinh thể, đồng thời

từ 120g $MgSO_4$ sẽ tạo thành 228g $MgSO_4 . 6H_2O$

từ 642g $MgSO_4$ sẽ tạo thành xg $MgSO_4 . 6H_2O$

$$x = \frac{228 . 642}{120} = 1219,8g$$

Có nghĩa là trong 1642g dung dịch chứa 1219,8g hiđrat tinh thể và 422,2g nước, lượng nước này tham gia tạo thành hiđrat tinh thể. Ở 20°C 100g nước hòa tan 44,5g magie sunfat, tạo thành 144,5g dung dịch bão hòa. Nếu có bay hơi dung dịch này, thì tạo thành hiđrat tinh thể, đồng thời.

từ 120g $MgSO_4$ tạo thành 228g $MgSO_4 . 6H_2O$

từ 44,5g $MgSO_4$ tạo thành xg $MgSO_4 . 6H_2O$

$$x_1 = \frac{228 . 44,5}{120} = 84,55g$$

Có nghĩa là ở 20°C trong 144,5g dung dịch chứa 84,55g hiđrat tinh thể và 59,95g nước trong tham gia tạo thành hiđrat tinh thể. Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

trong 59,95g H_2O chứa 84,55g $MgSO_4 . 6H_2O$

– 422,2g H_2O – x_2g $MgSO_4 . 6H_2O$

$$x_2 = \frac{84,55 . 422,2}{59,95} = 595,4g$$

Như vậy, từ 1219,8g hiđrat tinh thể chứa trong 1642g dung dịch có 595,4g còn lại trong dung dịch, và 624,4g (1219,8 – 595,4 = 624,4) được kết tinh ra.

Cách thứ hai. Nếu từ dung dịch chứa 1000g nước và 642g magie sunfat kết tinh ta được x g hiđrat tinh thể, thì lượng magie sunfat trong dung dịch giảm đi $\frac{120x}{228}g$, còn lượng nước giảm đi $\frac{108x}{228}g$. Ở 20°C

100g nước hòa tan 44,5g $MgSO_4$

$$\left(1000 - \frac{108x}{228}\right)g - \left(642 - \frac{120x}{228}\right)g\ MgSO_4$$

$$100\left(642 - \frac{120x}{228}\right) = 44,5\left(1000 - \frac{108x}{228}\right)$$

$$14637600 - 12000x = 10146000 - 4806x$$

$$7194x = 4491600$$

$$x = 624,4g$$

Bài toán. Độ cứng cacbonat của nước bằng 20*mĐg/l*. Xác định hàm lượng can xi và magie hiđrocacbonat trong 20*l* nước,

nếu để kết tủa chúng từ dung dịch cần tiêu tốn 23,68*g* canxi hiđroxit.

Giải. Canxi và magie hiđrocacbonat phản ứng với canxi hiđroxit theo các phương trình :

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O \quad (1)$$

162 74

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O \quad (2)$$

146 2.74

20*l* nước chứa 400*mĐg* (20 . 20 = 400), hoặc 0,4 *Đg*, hoặc 0,2*mol* canxi và magie hiđrocacbonat.

Cách thứ nhất . Theo điều kiện của bài toán, 23,68*g* hoặc 0,32*mol* $\left(\frac{23,68}{74} = 0,32\right)$ canxi hiđroxit phản ứng với 0,2*mol* canxi và magie hiđrocacbonat, nghĩa là lượng canxi hiđroxit lớn hơn lượng phân tử gam canxi và magie hiđrocacbonat 0,12 *mol* (0,32 - 0,2 = 0,12). Vì lượng mol canxi hiđroxit phản ứng với magie hiđrocacbonat nhiều gấp 2 lần so với canxi hiđrocacbonat, nên có thể kết luận rằng trong dung dịch có 0,12 *mol* hoặc 17,52*g* (0,12 . 146 = 17,52), magie hiđrocacbonat và 0,08 mol (0,2 - 0,12 = 0,08), hoặc 12,96*g* (0,08 .162 = 12,96) canxi hiđrocacbonat.

Cách thứ hai. Nếu kí hiệu lượng mol canxi hiđrocacbonat là *x*, thì lượng mol magie hiđrocacbonat sẽ là (0,2 - *x*). Lúc đó, theo các phương trình phản ứng sẽ có *x* mol canxi hiđroxit phản ứng với *x mol* canxi hiđrocacbonat, và 2(0,2 - *x*)*mol* canxi hiđroxit phản ứng với (0,2 - *x*) *mol* magie hiđrocacbonat. Chúng ta lập và giải phương trình :

$$x + 2(0,2 - x) = 0,32$$
$$x + 0,4 - 2x = 0,32$$
$$x = 0,08$$

Có nghĩa là trong 20*l* nước có 0,08 *mol*, hoặc 12,96*g* (0,08 . 162 = 12,96) canxi hiđrocacbonat và 0,12*mol* (0,2 - 0,08 = 0,12), hoặc 17,52*g*(0,12 . 146 = 17,52) magie hiđrocacbonat.

Cách thứ ba. Nếu kí hiệu lượng mol canxi hiđrocacbonat là *x*, còn lượng gam canxi hiđroxit phản ứng với nó là *y*, thì lượng mol magie hiđrocacbonat sẽ bằng (0,2 –*x*), còn lượng canxi hiđroxit phản ứng với nó là (23,68 - *y*)*g* . Chúng ta lập và giải tỉ lệ thức :

1 *mol* $Ca(HCO_3)_2$ phản ứng với 74*g* $Ca(OH)_2$

x mol $Ca(HCO_3)_2$ phản ứng với *yg* $Ca(OH)_2$

$$y = 74x$$

1 *mol* $Mg(HCO_3)_2$ phản ứng với 148*g* $Ca(OH)_2$

(0,2 - *x*) *mol* $Mg(HCO_3)_2$ phản ứng với (23,68 - *y*)*g* $Ca(OH)_2$

$$\begin{aligned} (23,68 - y) &= 1448\ (0,2 - x) \\ 23,68 - 74x &= 29,6 - 148x \\ 74x &= 5,92 \\ x &= 0,08 \end{aligned}$$

Như vậy, 20*l* nước chứa 0,08 *mol*, hoặc 12,96*g* (0,08 . 162 = 12,96) canxi hiđrocacbonat và 0,12*mol* (0,2 - 0,08 = 0,12), hoặc 17,52*g* (0,12 . 146 = 17,52) magie hiđrocacbonat.

Bài toán. Thêm kali iođua vào dung dịch chứa đồng sunfat. Để làm mất màu iot thoát ra, cần tiêu tốn 0,02 đương lượng gam natri thiosunfat. Xác định hàm lượng đồng sunfat trong dung dịch, nếu nó phản ứng với kali iođua tạo thành Cu_2I_2 và I_2, còn iot phản ứng với natri thiosunfat tạo thành NaI và $Na_2S_4O_6$.

Giải. Đồng sunfat phản ứng với kali iođua theo phương trình :

$$2CuSO_4 + 4KI = Cu_2I_2 + I_2 + 2K_2SO_4$$

2.160 2.127

Natri thiosunfat phản ứng với iot theo phương trình sau :

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$
$$2.127 \quad 2.158$$

Cách thứ nhất. Theo điều kiện của bài toán thì có 0,02*dlg*, hoặc 0,02 *mol* natri thiosunfat phản ứng. Từ phương trình phản ứng natri thiosunfat với iot thấy rằng 2 *mol* natri thiosunfat phản ứng với 1 *mol* iot, lượng iot này thoát ra nếu có hai mol đồng sunfat phản ứng, còn 0,02 *mol* natri thiosunfat phản ứng với 0,01 *mol* iot, lượng iot này được giải phóng khi kali iođua phản ứng với 0,02 *mol*, hoặc 3,2*g* (0,02 . 160 = 3,2) đồng sunfat.

Cách thứ hai. Theo điều kiện của bài toán thì có 0,02 *dlg*, hoặc 3,16*g* (0,02 . 158 = 3,16) natri thiosunfat phản ứng. Từ phương trình phản ứng của natri thiosunfat với iot thấy rằng

316*g* $Na_2S_2O_3$ phản ứng với 254 *g* I_2

3,16*g* $Na_2S_2O_3$ phản ứng *x*g I_2

$$x = \frac{254 \cdot 3,16}{316} = 2,54g.$$

Từ phương trình phản ứng kali iođua với đồng sunfat thấy rằng

254*g* I_2 được giải phóng bởi 320 *g* $CuSO_4$

2,54*g* I_2 - - - x_1*g* $CuSO_4$

$$x_1 = \frac{320 \cdot 2,54}{254} = 3,2g.$$

NHỮNG BÀI TOÁN TỰ GIẢI

1. Xác định lượng natri nitrat cần hòa tan trong 400g nước để có được dung dịch 20%.

   Trả lời : 100g.

2. Xác định lượng anhiđrit axetic cần hòa tan trong 949g nước để có được dung dịch axit axetic 6%.

   Trả lời : 51g.

3. Xác định lượng $FeSO_4.7H_2O$ cần hòa tan trong 186,1g nước để có được dung dịch sắt (II) sunfat 3,8%.

   Trả lời : 13,9g.

4. Xác định lượng anhiđrit axetic cần hòa tan trong 398g dung dịch đã chứa 60g axit axetic, để có được dung dịch axit axetic 36%.

   Trả lời : 102g.

5. Xác định thể tích amoniac (ở đktc) cần hòa tan trong 498g nước, để có được dung dịch amoni hiđroxit 35%.

   Trả lời : 134,4 lít.

6. Xác định lượng nước cần hòa tan 50g kali sunfat, để có được dung dịch 10%.

   Trả lời : 450g.

7. Xác định lượng nước cần hòa tan 94g kali oxit, để có được dung dịch kali hiđroxit 5,6%.

   Trả lời : 1906g.

8. Xác định lượng dung dịch kali hiđroxit 7,93% cần để hòa tan vào đó 141g kali oxit để thu được dung dịch kali hiđroxit 21%.

   Trả lời : 1059g.

9. Xác định lượng dung dịch axit sunfuric 61,25% cần hòa tan 120g anhiđrit sunfuric, để có được dung dịch axit sunfuric 73,5%.

   Trả lời : 480g.

10. Xác định nồng độ % của dung dịch thu được khi hòa tan 30g đường trong 570g nước.

Trả lời : 5%.

11. Xác định nồng độ % của dung dịch axit clohiđric thu được khi hòa tan 33,6 lít hiđro clorua (ở đktc) trong 245,25g nước.

Trả lời : 18,25%.

12. Xác định nồng độ % của sắt (II) sunfat trong dung dịch thu được khi hòa tan 83,4g $FeSO_4.7H_2O$ trong 516,6g nước.

Trả lời : 7,6%.

13. Xác định nồng độ mol của dung dịch thu được khi trộn 400*ml* dung dịch axit sunfuric 9*M* và 600 *ml* dung dịch axit 2*M*.

Trả lời : 4,8*M*.

14. Xác định nồng độ % của dung dịch axit clohiđric 8*M* có khối lượng riêng bằng 1,23g/cm^3.

Trả lời : 23,74%.

15. Xác định nồng độ mol và nồng độ đương lượng của dung dịch axit photphoric 47,7% có khối lượng riêng bằng 1,315 g/cm^3.

Trả lời : 5,4*M* ; 19,2*N*.

16. Xác định lượng dung dịch 10% và 30% cần để pha 300g dung dịch 15%.

Trả lời : 75g dung dịch 30% và 300g dung dịch 10%.

17. Xác định lượng anhiđrit axetic và dung dịch axit axetic 20% cần để pha 415g dung dịch axit axetic 60%.

Trả lời : 245g dung dịch axit và 170g anhiđrit.

18. Xác định lượng anhiđrit sunfuric và dung dịch axit sunfuric 49% cần để pha 900g dung dịch axit sunfuric 83,3%.

Trả lời : 480g dung dịch axit và 420g anhiđrit.

19. Xác định lượng bạc nitrat được kết tinh ra khi làm lạnh 1250g dung dịch bão hòa ở 60°C xuống 10°C (độ tan của

bạc nitrat ở 60°C bằng 525g và ở 10°C bằng 170g trong 100g nước).

Trả lời : 710g.

20. Xác định lượng $MgSO_4.6H_2O$ được kết tinh ra khi làm lạnh 821g dung dịch magiê sunfat bão hòa ở 80°C xuống 20°C.

(độ tan của magie sunfat khan ở 80°C bằng 64,2g và ở 20°C bằng 44,5g trong 100g nước.

Trả lời : 312,2g.

21. Xác định lượng nước cần hòa tan 4,48 lít (ở đktc) anhiđrit sunfuric, để có được axit sunfuric 4,1%.

Trả lời : 387,2g.

22. Xác định lượng natri oxit cần hòa tan trong 338g dung dịch đã chứa 80g natri hiđroxit, để có được dung dịch natri hiđroxit 40%.

Trả lời : 62g.

23. Xác định thể tích của các dung dịch axit clohiđric 10*M* và 2*M* cần để pha 400*ml* dung dịch 8*M*.

Trả lời : 300 *ml* dung dịch 10*M* và 100 *ml* dung dịch 2*M*.

24. Độ cứng cacbonat của nước bằng 40 *mđlg/l*. Xác định hàm lượng canxi hiđrocacbonat và magie hiđrocacbonat trong 20 lít nước, nếu để làm kết tủa chúng cần 47,36g canxi hiđroxit.

Trả lời : 35,04g $Mg(HCO_3)_2$ và 25,92g $Ca(HCO_3)_2$.

25. Để làm kết tủa các cacbonat từ 1 lít nước cần 0,53g xođa. Xác định độ cứng của nước.

Trả lời : 10 *mđlg/l*.

26. Độ cứng cacbonat của nước bằng 40 *mđlg/l* . Khi đun sôi 30 lít nước thoát ra 54,2g kết tủa gồm canxi cacbonat và magie cacbonat bazơ. Xác định thành phần của kết tủa.

Trả lời : 40g $CaCO_3$ và 14,2g $Mg_2(OH)_2CO_3$.

27. Xác định độ cứng của nước, biết rằng trong 5 lít nước chứa 2,22g canxi clorua.

Trả lời : 8 *mđlg/l*.

28. Thêm kali iođua vào dung dịch chứa đồng sunfat. Để làm mất màu iot thoát ra cần 0,04 đương lượng gam natri thiosunfat. Xác định hàm lượng đồng sunfat trong dung dịch, nếu nó phản ứng với kali iođua tạo thành Cu_2I_2 và I_2, còn iot phản ứng với natri thiosunfat tạo thành NaI và $Na_2S_4O_6$.

Trả lời : 6,4g.

29. Thêm dung dịch axit clohiđric đậm đặc vào 20g hỗn hợp các muối có chứa kali pemanganat. Xác định hàm lượng % kali pemanganat trong hỗn hợp, nếu tạo thành 5,6 lít (đktc) clo (độ tan của clo trong dung dịch axit clohiđric đậm đặc không đáng kể).

Trả lời : 79%.

30. Dung dịch chứa 18,96g kali pemanganat bị mất màu khi cho khí sunfurơ đi qua. Xác định thể tích (ở đktc) khí sunfurơ đi vào dung dịch.

Trả lời : 6,72 lít.

31. Tìm hệ số trong phương trình ion của các phản ứng oxi hóa-khử sau :

1) $MnO_4^- + I^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + H_2O$

2) $BrO_3^- + Br^- + H^+ \rightarrow Br_2 + H_2O$

3) $Fe^{2+} + ClO_3^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cl^- + H_2$

Tìm tổng các hệ số ở vế trái của các phương trình.

Trả lời : 1) 28 ; 2) 12 ; 3) 13.

32. Tìm hệ số trong các phương trình phản ứng oxi hóa khử sau :

1) $CuS + HNO_3 \rightarrow CuSO_4 + NO_2 + H_2O$

2) $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$

3) $MnO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + I_2 + H_2O$

Tìm tổng các hệ số ở vế trái của các phương trình

Trả lời : 1) 9 ; 2) 10 ; 3) 5.

33. Hoàn thành các phương trình phản ứng oxi hóa – khử sau :

1) $Cu + HNO_3$ (loãng) = ...

2) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + ...$

3) $Zn + HNO_3$ (loãng) = N_2 + ...

Xác định tổng các hệ số ở vế trái của các phương trình

Trả lời : 1) 11 ; 2) 14 ; 3) 17.

PHẦN II
HÓA HỌC VÔ CƠ

CHƯƠNG VII
NHÓM BẢY CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I.MENĐELEEP

§64. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VII

Nhóm bảy của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I.Menđeleep được chia thành hai phân nhóm : phân nhóm chính là phân nhóm halogen và phân nhóm phụ là phân nhóm mangan. Hiđro cũng có thể xếp ở nhóm bảy. Vì nguyên tử hiđro có một electron, nên nó được xếp ở nhóm một tuy nhiên nó có rất ít tính chất giống kim loại kiềm mà phần lớn giống halogen. Chẳng hạn, giống halogen, hiđro khi tác dụng với kim loại có thể thu một electron, tạo thành hiđrua có tính chất của muối. Ở đây cũng có thể tạo thành cặp electron.

Năm nguyên tố : flo, clo, brom, iot, và atatin là các halogen. Atatin không có trong tự nhiên, thu được bằng cách điều chế nhân tạo, vì vậy nó được nghiên cứu ít hơn bốn halogen còn lại.

Thuật ngữ halogen có nghĩa là *tạo muối*. Các halogen có tên gọi này vì chúng dễ dàng phản ứng với nhiều kim loại tạo thành muối.

Tất cả các halogen đều có bảy electron hóa trị ở lớp electron ngoài cùng (s^2p^5) . Vì vậy chúng dễ dàng thu thêm một electron

để lớp ngoài cùng có tám electron, giống lớp electron ngoài cùng của khí trơ (s^2 p^6).

Hoạt tính hóa học của các halogen phụ thuộc vào bán kính nguyên tử của chúng. Vì lớp electron hóa trị của flo là lớp thứ hai ($2s^2$ $2p^5$) nên nó thu electron dễ hơn các halogen khác và vì vậy nó là halogen hoạt động nhất không những so với các halogen khác mà còn so với tất cả các phi kim. Nó không bao giờ cho mà chỉ thu electron. Về bán kính nguyên tử, sau flo là clo ($3s^2$ $5p^5$) rồi đến brom ($4s^2$ $4p^5$) và cuối cùng là iot ($5s^2$ $5p^5$). Vì vậy dựa theo hoạt tính có thể xếp các halogen theo dãy :

$$F > Cl > Br > I.$$

Tất cả các halogen, trừ flo, khi cho các electron đều tạo thành hợp chất có số oxi hóa đặc trưng : 1, 3, 5 và 7. Iot cho electron dễ dàng nhất, rồi đến brom và cuối cùng là clo.

Vì các halogen có hoạt tính không đều nhau, nên nguyên tố hoạt động hơn có thể đẩy được nguyên tố kém hoạt động hơn ra khỏi hợp chất. Ví dụ clo có thể đẩy được brom, iot ra khỏi những hợp chất trong đó chúng thể hiện số oxi hóa âm.

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$

Và brom cũng đẩy được iot, ra khỏi hợp chất của iot còn flo đẩy được clo, brom, iot.

Mangan, tecnexi và rêni thuộc phân nhóm mangan. Khác với các nguyên tử halogen, nguyên tử của các nguyên tố phân nhóm mangan không có bảy electron ở lớp ngoài cùng, mà chỉ có hai. Vì vậy chúng hoàn toàn không có khả năng thu electron để tạo thành ion tích điện âm.

Mangan là nguyên tố phổ biến trong tự nhiên. Tecnexi, là nguyên tố phóng xạ không gặp trong tự nhiên. Năm 1937 E.Xegre và Peri là những người đầu tiên điều chế được tecnexi. Có thể tách tecnexi ra từ các sản phẩm phân hủy phóng xạ của uran trong lò phản ứng hạt nhân. Rêni gặp trong tự nhiên lẫn trong các khoáng chất khác, đặc biệt là các khoáng molipđen.

Năm 1925, Notđac và Tacke tìm ra được rêni. Hợp kim chứa rêni được dùng làm hạt gạo ngòi bút máy, vì lượng nhỏ rêni cũng làm tăng khả năng chống ăn mòn của hợp kim. Thêm rêni và platin và hợp kim của platin, sẽ làm tăng tính bền cơ học của hợp kim. Trong trường hợp này có thể dùng reni thay thế cho hợp kim quý iriđi. Cặp nhiệt điện platin - platin reni làm việc tốt hơn cặp nhiệt điện platin - platin iriđi, nhưng ở nhiệt độ rất cao thấy mất reni do tạo thành hợp chất dễ bay hơi R_2O_7.

§65. HIĐRO

Năm 1766 nhà vật lí và hóa học Anh Cavenđixơ (1731 - 1810) đã tìm ra hiđro.

Trạng thái tự nhiên

Hàm lượng của hiđro trong vỏ trái đất gần bằng 0,15% về khối lượng và 17% về số nguyên tử tổng cộng. Hiđro là nguyên tố nhẹ nhất trong tất cả các nguyên tố. Nó có trong thành phần của nước (nước phủ gần 3/4 bề mặt trái đất), trong thành phần của nhiều khoáng chất và đất đá, cũng như có trong tất cả các hợp chất hữu cơ. Có một lượng nhỏ hiđro ở trạng thái tự do ở tầng cao của khí quyển và trong một số khí đốt thiên nhiên.

Tính chất lí học

Ở điều kiện thường, hiđro là chất khí không màu, không mùi. Nó nhẹ hơn không khí 14,5 lần, tan rất ít trong nước (100 thể tích nước hòa tan được 2 thể tích hiđro). Hiđro hóa lỏng ở nhiệt độ - 253°C và áp suất khí quyển, hóa rắn ở - 259°C. Vì có khối lượng phân tử nhỏ, nên hiđro dễ dàng khuếch tán qua màng xốp và thậm chí qua cả màng kim loại đốt nóng. Ở

nhiệt độ cao hiđro tan tốt trong nhiều kim loại (niken, platin, paladi).

Hiđro có ba đồng vị : *proti* có số khối bằng 1, *đơtơri* có số khối bằng 2 và *triti* có số khối bằng 3. Phần chính của hiđro tự nhiên là proti (99,98%).

Tính chất hóa học

Nguyên tử hiđro có một electron. Khi tạo thành các hợp chất hóa học nó hầu như luôn luôn cho electron để có điện tích + 1.

Vì có điện tích hạt nhân nhỏ, nên nguyên tử hiđro giữ electron tương đối yếu và chỉ có thể thu electron khi phản ứng với nguyên tố khác dễ cho electron. Trong trường hợp này nguyên tử hiđro tạo thành lớp vỏ hai electron bền của khí trơ hêli.

Kim loại kiềm và kiềm thổ dễ cho electron cho hiđro. Phản ứng xảy ra khi đốt nóng kim loại trong khí quyển hiđro và tạo thành hợp chất kiềm dạng muối -*hiđrua*

$$2Na + H_2 = 2NaH \text{ natri hiđrua,}$$

$$Ca + H_2 = CaH_2 \text{ canxi hiđrua.}$$

Hợp chất đặc trưng nhất của hiđro là hợp chất trong đó nó có mức oxi hóa dương. Hiđro tương tác với hầu hết các phi kim, đồng thời tùy thuộc vào hoạt tính của phi kim mà phản ứng diễn ra với tốc độ khác nhau. Ví dụ hiđro tương tác với flo luôn luôn gây ra nổ :

$$H_2 + F_2 = 2HF.$$

Với clo, hiđro tương tác êm dịu hơn. Phản ứng của hiđro với clo diễn ra chậm trong bóng tối và không đun nóng, ngoài ánh sáng xảy ra rất nhanh, còn khi được kích thích (chiếu sáng, đun nóng) phản ứng có thể diễn ra tức thời và nổ. Hiđro cháy trong khí quyển clo. Trong tất cả các trường hợp, phản ứng diễn ra theo phương trình :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Brom, iot phản ứng với hiđro rất chậm. Hiđro tương tác với oxi cũng giống như với clo. Phản ứng của hiđro với oxi diễn ra theo phương trình :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Oxi và clo tạo với hiđro thành hỗn hợp gọi là *hỗn hợp nổ*, khi được kích thích sẽ nổ. Vì vậy khi làm việc với hiđro cần phải rất thận trọng.

Hiđro có thể lấy oxi hoặc halogen từ nhiều hợp chất của kim loại và phi kim. Trong trường hợp này nó là chất khử và được dùng để điều chế kim loại tự do :

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O,$$

$$CuCl_2 + H_2 = Cu + 2HCl.$$

Các phản ứng này xảy ra ở nhiệt độ cao. Kim loại càng hoạt động, oxit hay clorua của nó càng khó phản ứng với hiđro.

Đa số phi kim tương tác được với hiđro hoặc ở nhiệt độ cao (lưu huỳnh, selen), hoặc ở nhiệt độ cao có áp suất (nitơ), hoặc có chất xúc tác.

Hiđro nguyên tử hoạt động hơn hiđro phân tử, vì vậy tất cả những phản ứng với hiđro nguyên tử xảy ra mãnh liệt hơn. Hiđro nguyên tử có thể khử nhiều kim loại từ muối của chúng trong dung dịch nước.

Sự tạo thành phân tử hiđro từ các nguyên tử là phản ứng phát nhiệt :

$$H + H = H_2 + 435 \text{ kJ}.$$

Nếu hướng dòng khí chứa hiđro nguyên tử vào chất rắn, thì do tạo thành các phân tử hiđro mà nhiệt độ bề mặt chất rắn tăng đến 4000°C. Phản ứng này được dùng để hàn kim loại.

Điều chế

Trong phòng thí nghiệm hiđro được điều chế :

1. Cho kim loại (thường là kẽm) tác dụng với axit clohiđric và axit sunfuric loãng (phản ứng thực hiện trong bình Kíp) :

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

Phương trình này viết dưới dạng ion như sau :

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2 \uparrow$$

2. Cho kim loại mà hiđroxit của nó có tính chất lưỡng tính (nhôm, kẽm) tác dụng với dung dịch kiềm :

$$2Al + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3 [Al (OH)_6] + 3H_2\uparrow,$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2 [Zn (OH)_4] + H_2\uparrow ;$$

3. Điện phân nước. Để làm tăng độ dẫn điện của nước người ta cho thêm chất điện li : thường là kiềm hoặc sunfat kim loại kiềm. Người ta ít dùng clorua với mục đích làm tăng độ dẫn điện của nước vì khi điện phân có clo thoát ra ở anôt.

Trong công nghiệp hiđro được sản xuất :

1. Là sản phẩm phụ khi sản xuất clo và hiđroxit kim loại kiềm bằng phương trình điện phân các dung dịch clorua của chúng.

2. Bằng cách chuyển hóa cacbon và hơi nước. Công việc này được thực hiện trong lò ga đặc biệt. Hơi nước tác dụng với cacbon nóng đỏ tạo thành hỗn hợp hiđro và cacbon monooxit :

$$C + H_2O = CO + H_2 .$$

Cho hỗn hợp khi tạo thành cùng với hơi nước đi qua chất xúc tác sắt monooxit nung đỏ, khi đó sẽ xảy ra phản ứng :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

rồi sau đó cho đi qua nước hoặc dung dịch kiềm để hấp thụ CO_2

3. Bằng cách chuyển hóa mêtan với hơi nước, với khí cacbonic, hoặc với hỗn hợp khí cacbonic và hơi nước :

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2,$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2,$$

$$3CH_4 + CO_2 + 2H_2O = 4CO + 8H_2.$$

Nhưng quá trình này xảy ra ở nhiệt độ gần 1000°C, chất xúc tác là niken có thêm các oxit của mangan, nhôm và oxit của các kim loại khác.

Ứng dụng

Hiđro là nguyên liệu quý của công nghiệp hóa học. Nó được dùng để tổng hợp amoniac và rượu metylic ; để hiđro hóa nhiên liệu rắn và chất béo (chuyển hóa chất béo lỏng thành rắn). Người ta dùng một lượng lớn hiđro để điều chế những kim loại và phi kim khác nhau (gecmani, gali, zirconi, hafni, vonfram, molipđen v.v...) trong công nghiệp bằng cách khử oxit hoặc halogen của chúng. Hỗn hợp hiđro với oxi khi cháy cho nhiệt độ cao nên được dùng để hàn và cắt kim loại.

§66. CLO

Clo được nhà hóa học Thụy Điển K. V. Si-le tìm ra năm 1774.

Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên không thấy clo ở trạng thái tự do, vì nó là nguyên tố rất hoạt động. Các hợp chất phổ biến nhất của nó là clorua kim loại kiềm và kiềm thổ, chủ yếu là *muối mỏ (muối ăn)* NaCl, *xinvinit* KCl, NaCl và *cacnalit* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Clorua của những kim loại khác có thể là tạp chất trong các khoáng kể trên. Nước biển chứa một lượng lớn clorua.

Tính chất lí học

Ở điều kiện thường clo là khí màu vàng lục, có mùi khó ngửi. Nó nặng hơn không khí 2,5 lần, độc. Ở 20°C một thể tích nước hòa tan được gần hai thể tích clo. Dung dịch này được gọi là *nước clo*. Ở nhiệt độ - 34°C và áp suất khí quyển

clo chuyển sang trạng thái lỏng và ở – 101°C nó hóa rắn. Muốn chuyển clo sang trạng thái lỏng ở nhiệt độ phòng phải nén nó dưới áp suất 6*atm* . Clo tan tốt trong nhiều dung môi hữu cơ, đặc biệt trong cacbon tetraclorua, là dung môi không tương tác với nó.

Tính chất hóa học

Clo có bảy electron ở lớp electron ngoài cùng. Khi tạo thành hợp chất hóa học, clo có thể thu thêm 1 hoặc cho đi 1, 3, 5 và 7 electron.

Khi không có hơi ẩm, clo hoạt động rất kém, nhưng khi có mặt thậm chí một lượng rất nhỏ hơi ẩm thì hoạt tính hóa học của clo tăng rất nhanh.

Clo tác dụng mạnh với kim loại :

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3,$$
$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$$

và với nhiều phi kim :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl,$$
$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2,$$
$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3,$$
$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5.$$

Clo không phản ứng trực tiếp với oxi, cacbon và nitơ. Khi tác dụng với nước, clo tạo thành hai axit : clohiđric và hipoclorơ.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

Nếu cho clo đi qua dung dịch nước của natri hiđroxit để nguội, thì sẽ tạo thành muối của các axit này.

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O.$$

Dung dịch thu được gọi là *nước zaven*. Nước clo và nước zaven có tính oxi hóa mạnh do anion ClO^- gây ra.

Khi đun nóng, clo dễ dàng tác dụng với nhiều chất hữu cơ. Nó thay thế hiđro trong hiđrocacbon no và thơm, tạo thành hợp chất hữu cơ chứa clo và hiđroclorua. Với hiđrocacbon không no,

nó cộng hợp vào vị trí của liên kết đôi và liên kết ba. Khi tác dụng mãnh liệt với hợp chất hữu cơ, clo lấy hiđro, tạo thành hiđroclorua và cacbon thoát ra dưới dạng muội.

Là chất oxi hóa mạnh, clo tác dụng được với những hợp chất mà trong thành phần có những nguyên tố có thể bị oxi hóa đến trạng thái hóa trị cao hơn :

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3 ,$$

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Điều chế

Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế clo bằng cách cho axit clohiđric đặc tác dụng với những chất oxi hóa khác nhau như : mangan đioxit (khi đun nóng), kali pemanganat, muối bectôlê :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O,$$

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2 + 3H_2O.$$

Trong công nghiệp clo được sản xuất bằng cách điện phân dung dịch hay thể nóng chảy của các clorua kim loại kiềm. Khi điện phân dung dịch, clo thoát ra ở anôt, còn ở vùng catôt tạo thành kiềm và hiđro thoát ra .

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \text{ (ở anôt)}.$$

$$2Na^+ + 2H_2O + 2e \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \text{ (ở catôt)}$$

Vùng catôt và anôt nhất thiết phải được ngăn cách nhau bằng màng bán thẩm. Khi điện phân clorua kim loại kiềm nóng chảy thì clo thoát ra ở anôt, kim loại kiềm thoát ra ở catôt.

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \text{ (ở anôt)},$$

$$2Na^+ + 2e \rightarrow 2Na \text{ (ở catôt)}.$$

Ứng dụng

Hàng năm trên thế giới cần dùng tổng cộng khoảng 1 triệu tấn clo. Nó được dùng để tẩy trắng giấy và vải sợi, để sát trùng nước uống, để sản xuất các hóa chất độc, axit clohiđric, các chất hữu cơ chứa clo và các dung môi, cũng như dùng trong thực hành thí nghiệm.

Hiđroclorua và axit clohiđric

Hiđroclorua là chất khí không màu, có mùi xốc đặc trưng khó thở. Nó nặng hơn không khí 1,26 lần. Một lít nước hòa tan gần 500 lit hiđroclorua. Ở áp suất khí quyển và nhiệt độ - 84°C hiđroclorua hóa lỏng và ở nhiệt độ - 112°C nó hóa rắn.

Hiđroclorua khô không tác dụng ngay cả với những kim loại hoạt động, nhưng khi có vết khí ẩm thì phản ứng xảy ra khá mãnh liệt. Dung dịch hiđroclorua trong nước được gọi là *axit clohiđric*. Đây là axit mạnh, nó phản ứng với tất cả các kim loại đứng bên trái hiđro trong dãy Bêkêtôp, với oxit bazơ, oxit lưỡng tính, với bazơ và muối.

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow,$$

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O,$$

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O,$$

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3,$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow.$$

Ngoài những tính chất chung đặc trưng cho mỗi axit mạnh, axit clohiđric còn có tính chất khử : axit clohiđric đặc phản ứng với những chất oxi hóa khác nhau cho thoát ra clo tự do.

Muối của axit clohiđric được gọi là *clorua*. Phần lớn các muối clorua tan nhiều trong nước và điện li thành ion.

Bạc clorua AgCl, chì clorua $PbCl_2$, thủy ngân (I) clorua Hg_2Cl_2 (calomen) và đồng (I) clorua CuCl tan rất ít.

Trong phòng thí nghiệm hiđroclorua được điều chế bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với natri clorua khan :

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl,$$

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Phản ứng thứ nhất xảy ra đến cùng khi đun nhẹ, phản ứng thứ hai xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, vì vậy trong phòng thí nghiệm nên điều chế hiđroclorua theo phản ứng thứ nhất, lượng axit sunfuric cần lấy tính theo kết quả tạo muối axit $NaHSO_4$.

Trong công nghiệp hiđroclorua được sản xuất bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với natri clorua (theo phương trình phản ứng thứ hai), cũng như bằng cách đốt cháy hiđro trong khí quyển clo. Trong sản xuất, khí clo hóa những hợp chất hữu cơ no khác nhau, thu được lượng lớn sản phẩm phụ là hiđroclorua.

Axit clohiđric được điều chế bằng cách cho hiđroclorua tan trong nước. Quá trình này được thực hiện trong tháp hấp thụ đặc biệt, trong đó chất lỏng được tưới từ trên xuống, còn khí đi từ dưới lên (nguyên lí ngược dòng). Trong tháp, mới đầu nước gặp dòng khí chứa tương đối ít hiđroclorua, còn khí có hàm lượng hiđroclorua cao gặp axit clohiđric đặc. Vì độ tan của chất khí trong chất lỏng tỷ lệ thuận với nồng độ của nó ở pha khí, cho nên ở phương pháp này dung dịch được bão hòa hoàn toàn bởi hiđroclorua. Dung dịch nước hiđroclorua bão hòa ở nhiệt độ thường, nghĩa là axit clorua hiđric đặc, có thể chứa không quá 42% hiđroclorua và khối lượng riêng của nó không vượt quá $1,2 g/cm^3$.

Axit clohiđric được bảo quản và vận chuyển trong các xitec bằng thép phía trong đặt một lớp cao su chịu axit hay trong các bình thủy tinh. Hiđro clorua, axit clohiđric và các muối của nó được sử dụng trong công nghiệp và trong thực hành phòng thí nghiệm.

Hiđro clorua được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ để điều chế các hợp chất hữu cơ chứa clo.

Axit clohiđric được dùng để sản xuất muối trong công nghiệp, để tẩy gỉ kim loại trong kĩ thuật, cũng như dùng làm thuốc thử trong phòng thí nghiệm hóa học.

Những muối sau đây của axit clohiđric được dùng nhiều nhất.

Muối mỏ hay muối ăn NaCl. Được dùng làm nguyên liệu để sản xuất clo, kiềm natri, natri kim loại, hiđroclorua và xôđa.

Kali clorua. KCl. Được dùng làm phân bón kali cũng như làm nguyên liệu để sản xuất kali cacbonat và những muối kali khác.

Canxi clorua $BaCl_2$. Muối khan được dùng để làm khô các chất khí và nhiều chất hữu cơ. Khi đó tạo thành tinh thể ngậm nước $CaCl_2 . 6 H_2O$.

Bari clorua $BaCl_2$. Được dùng làm thuốc trừ sâu trong nông nghiệp.

Kiềm clorua $ZnCl_2$. Được dùng để tẩy màng axit (sự tẩy gỉ của kim loại) khi hàn, cũng như để tẩm các thanh tà vẹt và cột điện báo cho chúng khỏi bị mục.

Hợp chất chứa oxi của clo

Clo tạo thành bốn axit chứa oxi axit hipoclorơ, axit clorơ, axit cloric và axit pecloric

Axit hipoclorơ HClO được tạo thành khi cho clo tác dụng với nước. Đây là axit yếu, rất không bền. Sự phân hủy axit hiđroclorơ có thể xẩy ra theo những cách khác nhau. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời axit hipoclorơ bị phân hủy tạo thành oxi nguyên tử :

$$HClO = HCl + O.$$

Khi đun nóng axit hipoclorơ trong bóng tối và có mặt muối của nó, thì phản ứng xẩy ra theo phương trình

$$3HClO = 2HCl + HClO_3 .$$

Clo (I) oxit Cl_2O có thể coi là anhiđrit của axit hipoclorơ. Muối của axit *hipoclorơ - hipoclorit* - là chất oxi hóa rất mạnh.

Nó được tạo thành đồng thời với muối clorua khi cho clo tác dụng với dung dịch kiềm ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ thấp hơn.

Trong số các hỗn hợp thu được bằng cách như vậy, phổ biến nhất là *clorua vôi* CaCl (OCl), hay $CaOCl_2$. Nó được tạo thành khi cho clo tác dụng với bột canxi hiđroxit - *vôi tôi* :

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix} + H_2O$$

Chất lượng clorua vôi được xác định bằng hàm lượng clo dưới dạng ion hipoclorit chứa trong nó.

Clorua vôi là chất oxi hóa rất mạnh. Dưới tác dụng của khí cacbonic trong không khí, nó bị phân hủy, giải phóng clo :

$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2.$$

Dưới tác dụng của nước và khí cacbonic, clorua vôi phân hủy tạo thành axit hipocloro :

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCl_2 + CaCO_3 + 2HClO.$$

Clorua vôi được dùng để tẩy mầu và sát trùng.

Axit cloro $HClO_2$ là sản phẩm trung gian, được tạo thành khi điện phân kali clorua hay natri clorua không có màng ngăn giữa catôt và anôt. Đây là axit yếu, không bền. Giống như axit hipocloro, axit cloro là chất oxi hóa rất mạnh. Khi cho nó tác dụng với axit clohiđric đặc thì clo sẽ được giải phóng :

$$HClO_2 + 3HCl = 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Cả axit cloro, cả muối của nó điều không có giá trị thực tế.

Axit cloric $HClO_3$ được tạo thành khi cho axit sunfuric tác dụng với muối của nó *(clorat)*. Clorat được tạo thành khi điện phân clorua không có màng ngăn giữa catôt và anôt, cũng như khi hòa tan clo trong dung dịch kiềm nóng :

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Kali clorat (muối bectôlê) được tạo thành, tan rất ít trong nước và dễ dàng tách khỏi các muối khác dưới dạng kết tủa trắng.

Axit cloric chỉ có thể tồn tại trong dung dịch loãng. Dung dịch đậm đặc của axit cloric có thể tự nổ, đặc biệt khi có chất khử.

Axit cloric cũng như muối của nó là những chất oxi hóa khá mạnh. Khi cho nó tác dụng với axit clohiđric đặc thì clo sẽ được giải phóng :

$$HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O,$$

$$KClO_3 + 6HCl = 3Cl_2 + KCl + 3H_2O.$$

Clorat được dùng để điều chế oxi trong phòng thí nghiệm, để sản xuất chất nổ, cũng như để điều chế muối của axit pecloric là *peclorat* . Khi đun nóng muối bectôlê có mangan đioxit MnO_2 làm xúc tác, thì oxi sẽ thoát ra. Nếu không có xúc tác thì oxi không được tạo thành. Phản ứng phân hủy tạo thành các muối clorua và peclorat :

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl.$$

Khi cho axit sunfuric đặc tác dụng với peclorat, có thể thu được *axit pecloric* $HClO_4$:

$$4KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4,$$

Đây là axit mạnh nhất. Nó bền nhất trong số tất cả các axit có oxi của clo, nhưng axit khan sẽ phân hủy nổ khi đun nóng hay lắc.

Dung dịch axit pecloric loãng bền và không gây nguy hiểm khi làm việc với nó. Trong số những muối ít tan của axit pecloric người ta biết có muối kali, rubiđi, xezi, nhôm và phần lớn muối của bazơ hữu cơ. Trong công nghiệp kali peclorat được sản xuất bằng cách điện phân muối bectôlê :

$$2H^+ + 2e = H_2 \text{ (ở catôt)},$$

$$ClO_3^- - 2e + H_2O = ClO_4^- + 2H^+ \text{ (ở anôt)}$$

§67. BROM

Brom được nhà hóa học Pháp A.G. Balarơ tìm ra năm 1862.

Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên không thấy brom ở trạng thái tự do. Nó không tạo thành khoáng chất riêng. Hợp chất phổ biến của brom là muối kim loại kiềm.Nó là tạp chất trong thành phần của các khoáng chất chứa clo : *muối mỏ, xinvinit, cacnalit.* Brom cũng có trong nước của một số hồ và giếng khoan.

Tính chất lí học

Brom là chất lỏng màu đỏ nâu, dễ bay hơi, mùi khó ngửi. Sôi ở 58,8°*C*, hóa rắn ở - 7,3°*C*.

Một lít nước ở 20°*C* hòa tan được 35*g* brom. Brom tan tốt nhất trong các dung môi hữu cơ.

Tính chất hóa học

Về tính chất hóa học brom giống clo. Lớp điện tử ngoài cùng của nó có 7 electron, vì vậy nguyên tử brom có thể thì thêm một electron hay cho đi 1, 3, 5 và 7 electron.

Giống clo, brom có thể tác dụng với kim loại và phi kim :

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3,$$

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr,$$

$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3.$$

Tất cả những phản ứng của brom xảy ra kém mãnh liệt hơn so với của clo, đôi khi (ví dụ phản ứng với hiđro) chỉ xảy ra khi đun nóng. Khi hòa tan brom trong nước một phần nó tác dụng với nước, tạo thành axit bromhiđric và axit hipobromơ.

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO$$

Khi hòa tan brom trong kiềm nguội thì tạo thành muối của các axit này.

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O.$$

Khi đun nóng, brom tác dụng với hiđrocacbon no và không no yếu hơn clo :

$$C_2H_6 + Br_2 \rightarrow C_2H_5Br + HBr,$$

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br.$$

Cũng như clo, brom là chất oxi hóa. Nó dễ dàng oxi hóa axit sunfurơ thành axit sunfuric

$$Br_2 + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2HBr.$$

Nếu cho dung dịch hiđrosunfua (axit sunfuhiđric) vào nước brom, thì màu đỏ nâu bị biến mất, dung dịch sẽ bị đục do lưu huỳnh thoát ra :

$$Br_2 + H_2S = 2HBr + S.$$

Điều chế

Trong phòng thí nghiệm brom có thể được điều chế giống clo : cho axit bromhiđric hay muối của nó tác dụng với những chất oxi hóa khác nhau (MnO_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, v.v...) :

$$2KMnO_4 + 16HBr = 2MnBr_2 + 5Br_2 + 2KBr + 8H_2O,$$

$$KClO_3 + 6HBr = KCl + 3Br_2 + 3H_2O.$$

Trong công nghiệp brom được sản xuất bằng cách dùng clo đẩy nó ra khỏi muối bromua :

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$

Ứng dụng

Brom được dùng để điều chế các dẫn xuất brom của các chất hữu cơ, dùng trong công nghiệp nhuộm và công nghiệp dược phẩm. Lượng rất lớn brom được dùng để sản xuất bạc bromua là chất nhạy quang trong kĩ nghệ phim ảnh.

Hiđro bromua và axit bromhiđric

Hiđro bromua là chất khí không màu, có mùi khó thở. Nó hóa lỏng ở - 66,8°C và hóa rắn ở - 87°C. Một lít nước ở 0°C hòa tan được 500 lít hiđrobromua.

Tính chất hóa học của hiđrobromua và dung dịch nước của nó - axit bromhiđric - giống tính chất của hiđroclorua và axit clohiđric, nhưng axit bromhiđric là axit mạnh hơn và là chất khử mạnh hơn.

Hiđrobromua dễ dàng tác dụng với hiđrocacbon chưa no tạo thành dẫn xuất hữu cơ chứa brom tương ứng của hiđrocacbon no.

$$CH_2 = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3 - CH_2Br$$

etilen — etylbromua

Hiđrobromua không thể điều chế giống hiđroclorua bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với kali bromua hay natri bromua, vì phần lớn hiđro bromua được tạo thành bị axit sunfuric đặc oxi hóa đến brom tự do :

$$H_2SO_4 + 2HBr = SO_2 + Br_2 + 2H_2O.$$

Hiđrobromua không chứa brom được điều chế bằng cách cho photphotribromua tác dụng với nước :

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr.$$

Axit bromhiđric được dùng để điều chế bromua của các kim loại, đặc biệt là bạc bromua. Đa số muối của axit bromhiđric (*bromua)* tan trong nước.

Bạc bromua AgBr, thủy ngân (I) bromua Hg_2Br_2, chì bromua $PbBr_2$ và đồng (I) bromua CuBr là những muối không tan.

Hợp chất chứa oxi của brom

Hợp chất chứa oxi của brom tương tự hợp chất chứa oxi của clo, nhưng các axit là những chất điện li yếu hơn và là những chất oxi hóa yếu hơn. Ngoài kali bromat $KBrO_3$ dùng trong hóa phân tích ra, chúng không có giá trị thực tế.

§68. IOT

Iot được nhà nông hóa Pháp B. Cuôctoa tìm ra năm 1881.

Trạng thái tự nhiên

Iot có trong thành phần của muối kim loại kiềm và lẫn trong khoáng chất của clo. Muối của iot chứa trong nước các giếng khoan. Lượng đáng kể iot chứa trong một số loại rong biển, tro của nó được dùng làm nguyên liệu điều chế iot.

Tính chất lí học

Iot là chất tinh thể rắn màu xám sẫm có ánh kim loại yếu.

Khi đun nóng, iot dễ bị thăng hoa tạo thành hơi màu tím. Khi tăng nhanh nhiệt độ, nó bị nóng chảy (ở 114°C) và sôi (ở 183°C). Iot tan nhiều trong các dung môi hữu cơ, trong dung dịch nước của KI và tan ít trong nước (khoảng 1 : 5500)

Tính chất hóa học

Về tính chất hóa học, iot giống clo, và brom, nhưng kém hoạt động hơn. Nó chỉ tác dụng với hiđro khi đun nóng, đồng thời phản ứng xảy ra không đến cùng :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Iot hầu như không phản ứng với nước, nó phản ứng với kiềm giống clo và brom :

$$I_2 + 2KOH = KI + KIO + H_2O,$$

$$3KIO = 2KI + KIO_3$$

Khi đun nóng iot tác dụng với photpho :

$$2P + 3I_2 = 2PI_3$$

Khi có nước (làm xúc tác) iot dễ dàng phản ứng với nhôm.

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3.$$

Iot cũng có thể oxi hóa axit sunfurơ và hiđro sunfua :

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI,$$

$$H_2S + I_2 = 2HI + S.$$

Iot tác dụng tốt với natri thiosunfat :

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Phản ứng của iot với dung dịch tinh bột loãng cho màu xanh thẫm là phản ứng rất đặc trưng. Phản ứng này được dùng trong hóa phân tích.

Điều chế

Trong phòng thí nghiệm iot được điều chế giống clo và brom, bằng cách cho axit iothiđric đặc tác dụng với những chất oxi hóa khác nhau (MnO_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$, $KBrO_3$, $FeCl_3$ và $CuSO_4$) :

$$KBrO_3 + 6HI = KBr + 3I_2 + 3H_2O,$$

$$2FeCl_3 + 2HI = FeCl_2 + 2HCl + I_2,$$

$$2CuSO_4 + 4HI = 2CuI \downarrow + 2H_2SO_4 + I_2.$$

Trong công nghiệp iot được sản xuất bằng cách cho clo tác dụng với iođua :

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2.$$

Ứng dụng

Iot được dùng trong y học ở dạng cồn thuốc iot (dung dịch rượu chứa 5% iot), cũng như có trong thành phần của nhiều loại dược phẩm. Cơ thể thiếu iot sẽ bị bệnh bướu cổ.

Hiđroiođua và axit iothiđric

Hiđroiođua là chất khí không màu có mùi khó ngửi. Ở nhiệt độ - 35,4°C, nó chuyển sang trạng thái lỏng và ở -50,8°C, nó hóa rắn. Trong 1 *lít* nước hòa tan được gần 500*l* hiđroiođua.

Dung dịch nước hiđro iođua (axit iothiđric) là axit mạnh hơn axit clohiđric và axit bromhiđric.

Axit iothiđric là chất khử mạnh, nó bị oxi hóa đến iot tự do ngay bằng oxi không khí, nên dung dịch của nó chuyển dần sang màu nâu sẫm. Dưới tác dụng của ánh sáng, sự oxi hóa xảy ra mạnh hơn, vì vậy dung dịch axit iothiđric phải được bảo quản trong bình thủy tinh mầu sẫm.

Hầu như tất cả các muối của axit iothiđric (muối *iođua)* đều dễ tan trong nước. *Bạc iođua AgI, thủy ngân* (I) *iođua* Hg_2I_2, *chì iođua* PbI_2, đồng (I) *iođua* CuI là những muối không tan.

Không thể điều chế axit iothiđric bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với natri iođua hay kali iođua, vì hầu như tất cả hiđroiođua được tạo thành đều bị oxi hóa bởi axit sunfuric đến iot tự do.

$$2HI + H_2SO_4 = I_2 + SO_2 + H_2O.$$
$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S + 4H_2O.$$

Hiđroiođua được điều chế bằng cách cho nước tác dụng với photpho triiođua :

$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI.$$

Axit iothiđric ít được ứng dụng.

Hợp chất chứa oxi của iot giống hợp chất chứa oxi của brom.

Các axit yếu HIO, HIO_3 và HIO_4 cũng là những chất oxi hóa yếu. Chúng chỉ được dùng trong thực hành phòng thí nghiệm.

§69. FLO

Flo ở trạng thái tự do được nhà hóa học Pháp A.Muaxan tìm thấy lần đầu tiên năm 1886.

Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên flo chỉ gặp ở dạng muối. Quặng phổ biến nhất là *florit* CaF_2 (*huỳnh thạch*). Flo có trong thành phần của các nham thạch (*photphorit, đặc biệt là apatit*).

Tính chất lí học

Ở điều kiện thường, flo là chất khí màu vàng lục nhạt, có mùi đặc trưng khó chịu. Flo hóa lỏng ở - 181,1°C, và hóa rắn ở - 219,6°C. Tính tan của flo không được nghiên cứu, vì hầu như tất cả các dung môi đều bị nó phá hủy.

Tính chất hóa học

Flo có bảy electron ở lớp electron ngoài cùng. Vì lớp electron này nằm gần hạt nhân hơn so với ở các nguyên tử clo, brom và iot, nên flo hút electron mạnh nhất. Điều này giải thích hoạt tính hóa học cực kì mạnh của flo. Flo chỉ thu electron, chứ không khi nào cho electron. Nó tác dụng với hầu hết các nguyên tố, đồng thời phản ứng xẩy ra mạnh hơn so với clo và oxi (một số kim loại : Pb, Cu, Ni, Mg tạo thành trên bề mặt một màng florua bền, ngăn không cho phản ứng tiếp tục xẩy ra).

Phi kim ở dạng bột phản ứng với flo rất mạnh, còn ở dạng cục phản ứng khó hơn nhiều. Ví dụ than vô định hình ở dạng muội cháy ngay tức thời trong khí quyển flo, còn grafit chỉ phản ứng ở nhiệt độ cao. Flo không tác dụng trực tiếp với oxi và nitơ.

Điều chế

Vì flo có hoạt tính hóa học rất mạnh, nên rất khó thu flo ở trạng thái tự do. Bằng cách điện phân diflorua KF. HF nóng chảy trong thiết bị bằng chì có thể thu được lượng nhỏ flo.

Ứng dụng

Flo tự do ít được sử dụng. Nó được dùng để sản xuất một số chất dẻo (têflon), dầu bôi trơn chịu nhiệt độ cao và để sản xuất các chất lỏng dùng chạy máy lạnh v.v...

Hiđroflorua, axit flohiđric

Hiđroflorua là chất lỏng, sôi ở 19,9°C, hóa rắn ở - 83,1°C. Nó có mùi xốc đặc trưng, trộn lẫn với nước theo mọi tỉ lệ. Dung dịch hiđroflorua trong nước được gọi là axit flohiđric. Khác với các axit halogenhiđric khác, axit flohiđric là axit yếu, nhưng lại phản ứng mạnh với nhiều kim loại, oxit, bazơ và muối. Nó tạo thành các florua phức bền. Ngoài ra, axit flohiđric còn tác dụng với silic đioxit, tạo thành hợp chất SiF_4 dễ bay hơi :

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Vì trong thành phần của thủy tinh có một lượng lớn silic đioxit, nên axit flohiđric ăn mòn được thủy tinh, vì vậy phải bảo quản nó trong bình polietilen, bình ebonit hay bình thủy tinh có tráng lớp parafin bên trong.

Hiđroflorua được sử dụng để điều chế các dẫn xuất hữu cơ chứa flo, dùng trong sản xuất các chất dẻo chứa flo, cũng như trong sản xuất nhiều kim loại hiếm.

Hiđroflorua được điều chế bằng cách cho axit sunfuric tác dụng với florit CaF_2 :

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2HF$$

Hiđroflorua còn được tạo thành với tính cách là sản phẩm phụ khi chế hóa apatit.

Hợp chất chứa oxi của flo

Flo không tạo thành axit chứa oxi, mặc dù người ta đã biết được các hợp chất chứa oxi của flo.

§70. MANGAN

Mangan được Sile và Han tìm thấy lần đầu tiên vào năm 1774.

Trạng thái tự nhiên

Mangan là nguyên tố phổ biến. Nó có một lượng nhỏ trong các quặng. Các hợp chất chứa oxi của nó là : khoáng *pyroluzit* $MnO_2 . xH_2O$, *spat mangan* $MnCO_3$. Mangan có trong thành phần của tất cả các quặng sắt.

Tính chất lí học

Mangan là kim loại trắng bạc, tương đối rắn và giòn. Khối lượng riêng là $7,2 g/cm^3$. Nó có nhiều tính chất giống sắt, nhưng nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn (1260^oC). Trong không khí, mangan bị phủ bởi một màng oxit, màng này bảo vệ cho mangan không bị oxi hóa tiếp tục. Mangan đã chảy lỏng sôi ở 2120^oC. Với sắt, mangan tạo thành hợp kim có tỉ lệ thành phần tùy ý.

Tính chất hóa học

Mangan có thể tồn tại ở những số oxi hóa khác nhau : 2, 3, 4, 6 và 7, nhưng bền nhất và phổ biến nhất là những hợp chất trong đó số oxi hóa của nó bằng 2, 4, 6 và 7. Khi mangan kim loại tác dụng với phi kim thì tạo thành những hợp chất mangan (II) :

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2 \text{ (mangan clorua)},$$

$$Mn + S = MnS \text{ (mangan sunfua)},$$

$$3Mn + N_2 = Mn_3N_2 \text{ (mangan nitrua)},$$

$$2Mn + Si = Mn_2Si \text{ (mangan silixua)}.$$

Mangan dễ tan trong nước khi có amoni clorua ngăn cản sự kết tủa mangan hiđroxit.

$$Mn + 2H_2O + 2NH_4Cl = MnCl_2 + 2NH_4OH + H_2.$$

Khi hòa tan mangan trong axit không phải là chất oxi hóa, thì có hiđro thoát ra :

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2 ,$$

$$Mn + H_2SO_4 \text{ (loãng)} = MnSO_4 + H_2.$$

Khi hòa tan mangan trong axit sunfuric đặc, thì khí sunfurơ sẽ thoát ra, còn khi hòa tan trong axit nitric thì nitơ oxit sẽ thoát ra :

$$Mn + 2H_2SO_4 \text{ (đặc)} = MnSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$Mn + 4HNO_3 \text{ (đặc)} = Mn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$3Mn + 8HNO_3 \text{ (loãng)} = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Mangan có thể khử oxit của nhiều kim loại. Tính chất này của nó được ứng dụng trong luyện kim khi nấu thép :

$$3Mn + Fe_2O_3 = 3MnO + 2Fe.$$

Ở dạng bột mịn khả năng phản ứng của mangan mạnh hơn rất nhiều so với ở dạng cục.

Điều chế

Mangan kim loại có thể điều chế bằng cách dùng nhôm khử oxit của nó. Phản ứng của mangan đioxit thiên nhiên và nhôm xảy ra rất mãnh liệt, vì vậy phải đốt nóng trước mangan đioxit. Mangan oxit hỗn hợp được tạo thành khi đó sẽ phản ứng êm dịu hơn với nhôm :

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2,$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3.$$

Để sản xuất hợp kim của mangan với sắt–feromangan – người ta dùng than cốc khử hỗn hợp quặng sắt và mangan đioxit :

$$Fe_2O_3 + MnO_2 + 5C = 2Fe + Mn + 5CO.$$

Ứng dụng

Mangan kim loại và feromangan được dùng trong luyện kim.

Hợp chất chứa oxi của mangan

Mangan tạo thành các oxit : MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 và Mn_2O_7 và các hợp chất tương ứng của chúng. Bền nhất và phổ biến nhất là dẫn xuất của các oxit MnO, MnO_2 và Mn_2O_7.

Mangan monooxit MnO. Mangan monooxit là chất bột màu xám - lục nhạt. Khi đun nóng nó dễ dàng bị oxi hóa bằng oxi không khí đến đioxit. Là oxit bazơ, MnO tác dụng được với oxit axit và axit, nhưng không tan trong nước :

$$MnO + SO_3 = MnSO_4,$$

$$MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O.$$

Mangan (II) hiđroxit $Mn(OH)_2$ được tạo thành khi cho muối mangan (II) tác dụng với kiềm :

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + 2NaCl.$$

Tính chất bazơ của mangan (II) hiđroxit thể hiện khi nó tác dụng với oxit axit và với axit :

$$Mn(OH)_2 + SO_3 = MnSO_4 + H_2O,$$

$$Mn(OH)_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O.$$

Trong không khí mangan (II) hiđroxit dễ dàng bị oxi hóa bởi oxi, chuyển thành mangan (IV) hiđroxit màu nâu

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4.$$

Mangan (IV) hiđroxit dễ mất nước, vì vậy đúng hơn công thức của nó phải được viết là $xMnO_2 \cdot yH_2O$.

Phần lớn các *muối mangan (II)* tan nhiều trong nước. Ở dạng khô, tinh thể ngậm nước của chúng có màu hồng nhạt. Cacbonat $MnCO_3$, sunfua MnS và photphat $Mn_3(PO_4)_2$ là những muối mangan (II) không tan.

Khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh, mangan (II) oxit có thể bị oxi hóa đến mangan đioxit, cũng như đến pemanganat. Phản ứng có thể xảy ra trong môi trường axit, cũng như trong môi trường kiềm :

$$Mn(NO_3)_2 + PbO_2 = MnO_2 + Pb(NO_3)_2,$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O,$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5KBrO + 6KOH = 2KMnO_4 + 5KBr + 4KNO_3 + 3H_2O,$$

$$Mn(NO_3)_2 + KBrO + 2KOH = MnO_2 + KBr + 2KNO_3 + H_2O.$$

Mangan đioxit hay mangan(IV) *oxit*, MnO_2 là chất mầu nâu đen. Khi đun nóng đến 530° C trong không khí, mangan đioxit bị phân hủy giải phóng oxi. Trong chân không hoặc khi có chất khử, phản ứng này xảy ra mạnh hơn rất nhiều.

Khi đun sôi mangan đioxit với axit sunfuric đặc hoặc với axit nitric đặc thì tạo thành muối mangan (II) và cho oxi thoát ra :

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O.$$

Khi nấu chảy mangan đioxit với kiềm không có oxi thì tạo thành *manganit hay manganat (IV)* :

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_3 + H_2O.$$

Mangan đioxit thể hiện rất rõ tính chất oxi hóa trong môi trường axit :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Trong kiềm nóng chảy, oxi của không khí oxi hóa mangan đioxit đến *manganat* (VI) ; manganat được dùng để điều chế *pemanganat*.

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O,$$

Axit pemanganic $HMnO_4$ không có giá trị lớn, nhưng muối của nó, đặc biệt $KMnO_4$ (kali pemanganat) được dùng rộng rãi

trong phòng thí nghiệm trong công nghiệp, trong y học và trong đời sống.

Kali pemanganat là chất oxi hóa rất mạnh. Tùy thuộc vào môi trường, mangan có thể bị khử đến những số oxi hóa khác nhau. Trong môi trường axit, mangan ở bất kì số oxi hóa nào cũng bị khử đến mangan (II) :

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Trong môi trường kiềm kali pemanganat bị khử đến manganat :

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O.$$

Trong môi trường trung tính và kiềm yếu kali pemanganat bị khử đến mangan đioxit :

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Trước đây kali pemanganat được điều chế :

1. Bằng cách nấu chảy mangan đioxit với kiềm và nitrat :

$$MnO_2 + 2KOH + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O.$$

Kali manganat được tạo thành trong dung dịch sẽ tự phân hủy thành kali pemanganat và mangan đioxit :

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH;$$

2. Bằng cách oxi hóa manganat :

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl.$$

Hiện nay kali pemanganat được điều chế bằng cách điện phân manganat :

$$MnO_4^{2-} - e = MnO_4^-$$

Kali pemanganat được dùng làm chất oxi hóa để tẩy trắng len, dạ, bông, sợi, để làm trong dầu, oxi hóa các chất hữu cơ. Trong phòng thí nghiệm nó được dùng để điều chế clo và oxi :

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 .$$

Trong hóa phân tích, kali pemanganat được dùng để xác định định lượng các chất có tính chất khử (Fe^{2+} , Cu^{+}, H_2O_2 v.v...). Phương pháp phân tích này được gọi là *phương pháp chuẩn độ pemanganat*.

CHƯƠNG VIII

NHÓM SÁU CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ. I. MENĐELEEP

§71. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VI

Oxi, lưu huỳnh, selen, telu và poloni thuộc phân nhóm chính nhóm sáu. Crom, molipđen, vonfram thuộc phân nhóm phụ.

Các nguyên tử của oxi và của các nguyên tố phân nhóm chính có 6 electron ở lớp electron ngoài cùng, vì vậy chúng có thể thu thêm 2 electron, hoặc cho đi 4 hay 6 electron (trừ oxi). Quy luật biến đổi hoạt tính của các nguyên tố trong phân nhóm lưu huỳnh cũng giống như trong phân nhóm halogen : telurua bị oxi hóa dễ nhất, sau đó đến selenua và sunfua. Trong số các hợp chất chứa oxi của lưu huỳnh, hợp chất lưu huỳnh hóa trị sáu là hợp chất bền nhất, còn đối với telu là hợp chất hóa trị bốn. Hợp chất của selen chiếm vị trí trung gian.

Hợp chất của selen và telu với kim loại (inđi, tali) có tính chất bán dẫn rất quý và được sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật vô tuyến.

Nguyên tử của các nguyên tố phân nhóm phụ (phân nhóm crom) có một electron (ở crom và molipđen) và hai electron

(vonfram) ở lớp electron ngoài cùng. Vì vậy chúng không có khả năng thu thêm electron. Hợp chất chứa oxi cao nhất của crom, molipđen, vonfram rất giống hợp chất chứa oxi của lưu huỳnh, senlen và telu.

Tất cả các kim loại ở phân nhóm crom đều được sử dụng rộng rãi trong thực tế.

Molipđen được K. Sile điều chế lần đầu tiên năm 1778. Nó được sử dụng vào việc sản xuất thép có tính bền và tính dẻo cao, loại thép này được dùng để chế tạo nòng súng, xe bọc thép, các trục máy v.v... Ở nhiệt độ cao molipđen bị bay hơi, vì vậy nó ít được dùng để chế tạo các dây tóc đốt nóng, nhưng để chế tạo bộ phận đỡ dây tóc trong bóng đèn điện thì không gì thay thế được, vì nó gắn rất chặt với thủy tinh.

Vonfram được sử dụng để sản xuất loại thép đặc biệt. Chất phụ gia vonfram làm tăng độ cứng, độ dẻo và độ bền của thép. Cùng với crom, nó cho phép duy trì độ cứng của thép ở nhiệt độ rất cao, vì vậy loại thép này được sử dụng để chế tạo dao tiện của những máy tiện có số vòng quay lớn (tiện nhanh). Do có nhiệt độ nóng chảy cao nhất 3370°C trong số các kim loại, nên vonfram tinh khiết được dùng để chế tạo dây tóc đèn điện. Vonfram cacbua có độ cứng rất cao và là hợp phần chủ yếu của các hợp kim khó chảy.

§72. OXI

Oxi được nhà hóa học Thụy điển K. Sile tìm ra năm 1772 và nhà hóa học Anh D. Pristơli tìm ra năm 1774.

Trạng thái tự nhiên

Oxi là nguyên tố phổ biến nhất ở trái đất, nó chiếm 47,0% về khối lượng. Oxi tự do có trong khí quyển (khoảng 23% về

khối lượng), có trong thành phần của nước (88,9%), của tất cả các oxit cấu tạo nên vỏ trái đất, cũng như trong thành phần của nhiều chất hữu cơ có nguồn gốc thực vật và động vật.

Tính chất lí học

Ở điều kiện thường, oxi là chất khí không màu, không mùi, tan ít trong nước (một thể tích nước ở 0^oC hòa tan 5 thể tích, và ở 20^oC hòa tan 3 thể tích oxi) và trong các dung môi khác. Ở áp suất khí quyển, oxi hóa lỏng ở - 183^oC và hóa rắn ở -219^oC. Ở trạng thái rắn và lỏng oxi có màu xanh da trời, nó bị nam châm hút.

Tính chất hóa học

Oxi là phi kim hoạt động. Trong tất cả các hợp chất, trừ hợp chất với flo, nó thể hiện số oxi hóa - 2.

Oxi tác dụng với tất cả các kim loại, trừ vàng và các kim loại họ platin, tạo thành oxit bazơ và oxit lưỡng tính :

$$2Ca + O_2 = 2CaO,$$

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3.$$

Oxi cũng tác dụng với tất cả các phi kim, trừ halogen, tạo thành oxit axit hoặc oxit không tạo muối :

$$S + O_2 = SO_2$$

$$N_2 + O_2 = 2NO.$$

Oxit của vàng, của các kim loại họ platin và của halogen được điều chế bằng cách gián tiếp.

Oxi tác dụng được với chất hữu cơ và vô cơ. Trong số các chất vô cơ tác dụng mạnh với oxi có lưu huỳnh, cacbon, nhiều sunfua kim loại và các hợp chất khác. Tất cả chúng đều cháy trong khí quyển oxi và trong không khí. Ngoại lệ là những dẫn xuất halogen có hàm lượng halogen lớn (clorofom, cacbon tetraclorua, dẫn xuất polycloetan v.v...).

Oxi nguyên tử hoạt động hơn oxi phân tử. Tính chất này được sử dụng để tẩy trắng những vật liệu khác nhau (dễ phá hủy màu của các chất hữu cơ). Oxi phân tử có thể tồn tại dưới dạng oxi O_2 và ozon O_3, nghĩa là có hiện tượng thù hình.

Điều chế

Trong phòng thí nghiệm oxi có thể được điều chế :

1. Bằng cách phân hủy *muối Bectôlê* khi đun nóng, có mangan đioxit làm xúc tác :

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

2. Bằng cách phân hủy kali pemanganat khi đun nóng :

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2,$$

3. Bằng cách phân hủy nitrat kim loại kiềm :

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2,$$

4. Bằng cách phân hủy thủy ngân oxit :

$$2HgO = 2Hg + O_2,$$

5. Bằng cách điện phân nước. Để tăng độ dẫn điện của nước phải thêm sunfat kim loại kiềm hay kiềm vào.

Trong công nghiệp, oxi được sản xuất bằng cách điện phân nước và chưng phân đoạn không khí lỏng. Ở cách thứ hai, không khí được nén dưới áp suất 100 - 200 *atm*, nó bị nóng lên, nên sau đó phải làm lạnh trong máy lạnh amoniac, rồi cho đi qua van tiết lưu (van đặc biệt), sau khi đi ra khỏi van, áp suất của không khí giảm đột ngột. Khi các khí giãn nở, thì nhiệt độ hạ xuống và một phần không khí sẽ hóa lỏng. Lặp lại quá trình này nhiều lần, sẽ thu được một lượng lớn không khí lỏng.

Cũng như ở trạng thái khí, không khí lỏng chủ yếu là hỗn hợp gồm nitơ và oxi (các khí khác có thành phần nhỏ hơn 1%). Nitơ sôi ở nhiệt độ (- 195,8°C) thấp hơn oxi (- 183°C), vì vậy

khi đun nhẹ không khí lỏng, nitơ thoát ra đầu tiên, sau đó đến oxi.

Oxi được sản xuất bằng cách như vậy có lẫn nitơ và nitơ có lẫn oxi. Khi cần thiết người ta sẽ làm sạch chúng.

Ứng dụng

Oxi được sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật. Quá trình oxi hóa xảy ra trong oxi mạnh hơn trong không khí. Khi đó nhiệt độ của ngọn lửa tăng lên nhiều. Oxi được dùng để tăng cường quá trình oxi hóa trong công nghiệp hóa học và công nghiệp luyện kim khi luyện gang và thép, khi thiết kế quặng sunfua cắt kim loại v.v...

Hỗn hợp oxi lỏng với các chất cháy (cacbon, lưu huỳnh, mùn cưa v.v...) được gọi là thuốc nổ bằng oxi lỏng, và được dùng làm chất nổ để phá đá, khai mỏ. Oxi tinh khiết được dùng trong y học, dùng trong các bình oxi khi làm việc dưới hầm, dưới nước, trên cao, cũng như dùng làm chất oxi hóa của nhiên liệu tên lửa.

Ozon O_3

Ozon là biến dạng thù hình của oxi. Phân tử ozon gồm ba nguyên tử oxi. Ozon là chất oxi hóa mạnh hơn oxi. Điều này được thấy rõ ở chỗ ozon không bền, dễ dàng bị phân hủy thành oxi phân tử và oxi nguyên tử :

$$O_3 = O_2 + O$$

Ozon dễ dàng oxi hóa iođua đến iot tự do :

$$O_3 + 2KI + H_2O = I_2 + O_2 + 2KOH.$$

Giấy tẩm dung dịch kali iođua và hồ tinh bột (giấy iot tinh bột) chuyển ngay thành màu xanh khi có mặt ozon trong không khí.

Ozon được điều chế trong máy ozon khi phóng điện êm qua oxi hay qua không khí khô, tinh khiết. Trong thiên nhiên ozon

được tạo thành khi có sự phóng điện trong khí quyển (sấm, sét) cũng như khi oxi hóa một số chất nhựa của các cây thông.

Lượng nhỏ ozon trong khí quyển có ảnh hưởng tốt đến sức khỏe của người, nhưng nồng độ cao có thể gây ra ngộ độc.

Thành phần chủ yếu của không khí là oxi (20,9% về thể tích, 23,2% về khối lượng), nitơ (78,16% về thể tích, 75,5% về khối lượng) và các khí trơ (0,94% về thể tích, 1,3% về khối lượng).

Hàm lượng của các khí này thực tế không bị biến đổi, chúng là những thành phần không đổi của không khí. Khí cacbonic và hơi nước là những thành phần biến đổi. Bụi và các khí khác (SO_2, H_2S v.v...) là những tạp chất cá biệt. Sự có mặt của chúng phụ thuộc vào điều kiện của từng vùng, vào các mùa trong năm, v.v... hàm lượng khí cacbonic ở những nơi xa các xí nghiệp công nghiệp giảm xuống rất nhiều, không quá 0,03%. Ở những nơi gần các xí nghiệp công nghiệp hàm lượng của nó khá lớn.

Không khí tinh khiết, đã loại hết bụi và các tạp chất cá biệt, hoàn toàn trong suốt và không có mùi.

Tất cả các phản ứng đặc trưng của oxi đều xẩy ra rất chậm trong không khí.

Trong không khí lỏng nhiều phản ứng xẩy ra mãnh liệt hơn trong không khí thường. Chẳng hạn tàn lửa sẽ bùng cháy trong không khí lỏng, giống như trong khí quyển oxi tinh khiết.

Không khí cần thiết cho hoạt động sống của cơ thể động vật và thực vật. Trong công nghiệp không khí được dùng điều chế oxi, nitơ và các khí trơ, còn không khí lỏng cũng là chất làm lạnh.

Sự oxi hóa

Khi oxi tác dụng với các đơn chất và hợp chất thì luôn thoát ra một lượng lớn nhiệt. Nếu phản ứng xẩy ra nhanh, thì quá

trình được gọi là sự cháy, còn nếu xảy ra chậm thì được gọi là *sự cháy âm ỉ*. Trong công nghiệp quá trình cháy được dùng để thu nhiệt lượng (đốt cháy than, than cốc, củi, sản phẩm dầu mỏ, khí đốt) cũng như để thu oxit (thiêu kết quặng sunfua). Quá trình tác dụng chậm với oxi xảy ra khi oxi hóa từ từ các chất trong không khí (sự gỉ). Trong thế giới hữu sinh đó là sự thối rữa, sự hô hấp, các quá trình này cũng kèm theo sự thoát năng lượng

Phản ứng với oxi thuộc loại phản ứng oxi hóa - khử.

Sự tuần hoàn của oxi trong tự nhiên

Trong toàn bộ lượng oxi có trong vỏ trái đất, trong không khí, cũng như trong thành phần của các oxit, các muối và nước, thì chủ yếu chỉ có oxi ở trạng thái tự do trong không khí tuần hoàn mà thôi. Lượng oxi này có khoảng 10^{15} tấn, gần bằng 0,0001% toàn bộ lượng oxi trong vỏ trái đất.

Khí cacbonic và nước được tạo thành khi oxi hóa cacbon và hiđro. Lượng rất lớn oxi bị mất đi khi đốt cháy than, các sản phẩm dầu mỏ, khí đốt và những chất khác. Một phần lớn oxi bị hấp thụ trong quá trình hô hấp của cơ thể sống. Tuy thế, lượng oxi trong khí quyển thực tế vẫn không bị biến đổi. Điều này thực hiện được là nhờ hoạt động sống của cây xanh. Chúng hấp thụ khí cacbonic và nước, nhờ chất xúc tác đặc biệt là *men* và dưới tác dụng của năng lượng ánh sáng mặt trời hoạt động sống này sẽ chuyển hóa cacbon và nước thành hiđrat cacbon (quang hợp) theo sơ đồ :

$$nCO_2 + nH_2O = (CH_2O)_n + nO_2.$$

Oxi được thoát ra sẽ đi vào khí quyển, bù lại phần đã tham gia vào các quá trình oxi hóa. Như vậy sự có mặt oxi trong khí quyển và thành phần không đổi của nó được gây ra bởi hoạt động sống của thế giới thực vật và động vật.

§73. LƯU HUỲNH

Lưu huỳnh là một trong những nguyên tố đã biết từ thời cổ xưa.

Trạng thái tự nhiên

Lưu huỳnh là nguyên tố khá phổ biến. Trong tự nhiên nó ở trạng thái tự do (*lưu huỳnh tự nhiên*) và ở dạng *sunfua* và *sunfat*. Những hợp chất sunfua tự nhiên quan trọng, là *pirit* hay *pirit sắt* FeS_2, *sfalerit* ZnS, galen PbS, *chancozit* Cu_2S, *thần sa* HgS, và những *quặng đa kim loại* chứa sunfua của nhiều kim loại. Những hợp chất tự nhiên quan trọng của lưu huỳnh (VI) là : natri sunfat Na_2SO_4 mà hiđrat tinh thể của nó $Na_2SO_4.10H_2O$ được gọi là *muối Glaube*, canxi sunfat ở dạng *khoáng thạch cao* $CaSO_4 . 2H_2O$ và magie sunfat hay *muối Epxom* $MgSO_4 . 7H_2O$.

Liên xô có những mỏ lưu huỳnh tự nhiên rất lớn ở vùng sa mạc Cara - Cum, ở Povongie và một số vùng khác. Ở Italia, Nhật bản và Mỹ cũng có những mỏ lưu huỳnh lớn.

Lưu huỳnh có trong thành phần các chất anbumin của cơ thể động vật và thực vật.

Tính chất lí học

Lưu huỳnh là chất tinh thể rắn màu vàng. Nó tồn tại ở ba dạng thù hình : lưu huỳnh *hình thoi*, lưu huỳnh *đơn tà* và lưu huỳnh *dẻo*. Bền nhất là lưu huỳnh hình thoi. Lưu huỳnh đơn tà chỉ tồn tại ở nhiệt độ trên 96^oC ; khi làm lạnh nó chuyển thành lưu huỳnh hình thoi. Nếu đun nóng lưu huỳnh hình thoi, thì ở $112,8^oC$ nó nóng chảy và chuyển thành chất lỏng mầu vàng linh động. Khi tiếp tục đun nóng đến 187^oC, thì chất lỏng sẫm lại, hóa thành nâu vàng và đặc quánh. Ở nhiệt độ trên 400^oC chất lỏng lại trở nên linh động, màu không bị biến đổi và ở $444,6^oC$ thì sôi. Nếu rót lưu huỳnh đang sôi vào nước, thì

tạo thành một khối quánh mầu nâu, giống như cao su thô. Đó là lưu huỳnh dẻo, lưu huỳnh này chuyển dần thành lưu huỳnh hình thoi. Ở điều kiện thường phân tử lưu huỳnh gồm tám nguyên tử khép thành một vòng. Tùy theo nhiệt độ, ở trạng thái hơi phân tử lưu huỳnh có thể gồm sáu, bốn và hai nguyên tử.

Lưu huỳnh rất ít tan trong nước, nhưng tan được trong nhiều dung môi hữu cơ (rượu, benzen, cacbon đisunfua v.v...)

Tính chất hóa học

Lưu huỳnh là phi kim tương đối hoạt động. Nó tác dụng với oxi, phát ra một lượng nhiệt lớn :

$$S + O_2 = SO_2.$$

Lưu huỳnh cháy trong không khí, tạo thành một lượng không đáng kể lưu huỳnh trioxit SO_3. Khi cho clo đi qua lưu huỳnh nóng chảy thì tạo thành S_2Cl_2, sau đó tạo thành SCl_2 :

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2,$$

$$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2SCl_2.$$

Hợp chất này không bền : khi đun nóng phản ứng chuyển dịch sang trái.

Khi đun nóng lưu huỳnh trong khí quyển hiđro thì tạo thành hiđrosunfua :

$$S + H_2 \rightleftharpoons H_2S.$$

Nếu trộn bột lưu huỳnh với photpho đỏ theo tỉ lệ mol 2,5 : 1 và đốt cháy, thì tất cả khối chất sẽ chuyển rất nhanh thành chất lỏng màu đỏ sẫm :

$$5S + 2P = P_2S_5.$$

Trong đa số trường hợp lưu huỳnh tác dụng với kim loại khi đun nóng, nhưng đôi khi (ví dụ với thủy ngân) cũng xảy ra nhiệt độ thường.

$$Fe + S = FeS,$$

$$Hg + S = HgS.$$

Phản ứng của lưu huỳnh với thủy ngân được dùng để loại trừ thủy ngân do vô ý làm đổ ra – hơi của nó rất độc (rắc bột lưu huỳnh vào những chỗ có những hạt thủy ngân rất nhỏ).

Điều chế

Có thể điều chế lưu huỳnh từ nguồn lưu huỳnh tự nhiên, cũng như từ hợp chất của nó. Trong công nghiệp, lưu huỳnh được sản xuất bằng cách nấu chảy lưu huỳnh tự nhiên bằng hơi quá nhiệt qua các lỗ khoan. Lưu huỳnh nóng chảy được hút lên, rồi rót vào khuôn. Trong phòng thí nghiệm, lưu huỳnh được điều chế bằng cách oxi hóa hiđrosunfua hoặc sunfua kim loại. Trên thực tế rất ít khi điều chế lưu huỳnh trong phòng thí nghiệm.

Ứng dụng

Phần lớn lưu huỳnh được dùng trong công nghiệp để sản xuất axit sunfuric. Một lượng lớn lưu huỳnh được dùng để lưu hóa cao su. Trộn vào cao su một lượng xác định lưu huỳnh để làm tăng tính bền và tính đàn hồi của nó. Khi trộn vào cao su một lượng lớn lưu huỳnh sẽ thu được một sản phẩm rắn có tính chất cách điện, gọi là ebonit. Lưu huỳnh được dùng để diệt côn trùng phá hoại mùa màng, để chế tạo thuốc súng đen và để chế cao chữa bệnh da liễu trong y học.

Hiđrosunfua và axit sunfuhiđric

Hiđrosunfua H_2S là chất khí không màu có mùi trứng thối. Nó hóa lỏng ở – 60°C và hóa rắn ở – 86°C. Một lít nước ở nhiệt độ thường hòa tan gần 2,5*l* hiđrosunfua. Hiđrosunfua rất độc. Dấu hiệu bị ngộ độc hiđrosunfua là mũi mất cảm giác, nhức đầu và nôn oẹ. Giải độc bằng cách cho ra nơi thoáng mát, thở hít không khí trong lành.

Hiđrosunfua là chất khử mạnh. Nó cháy trong không khí và trong oxi.

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

Khi oxi hóa chậm hiđrosunfua thì lưu huỳnh sẽ thoát ra :

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Dung dịch hiđrosunfua trong nước - nước hiđrosunfua - là axit rất yếu và phân ly theo nấc :

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- ,$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}.$$

Sự phân li theo phương trình thứ hai xảy ra rất yếu.

Axit sunfuhiđric có thể phản ứng với bazơ, oxit bazơ và muối :

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O,$$

$$NaOH + NaHS = Na_2S + H_2O,$$

$$CdO + H_2S = CdS \downarrow + H_2O,$$

$$CuSO_4 + H_2S = CuS \downarrow + H_2SO_4.$$

Chỉ các muối *sunfua* của kim loại kiềm, kiềm thổ và muối amoni là những muối tan của axit sunfuhiđric. Muối của các kim loại khác không tan trong nước, còn muối của đồng, chì, bạc, thủy ngân và của nhiều kim loại nặng khác không tan ngay cả trong dung dịch axit (trừ axit nitric). Điều này giải thích khả năng phản ứng dễ dàng của hiđrosunfua với muối của các kim loại nặng. Cũng do tính chất này mà hiđrosunfua được dùng trong hóa học phân tích để tách cation của các kim loại nặng (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} v. v...) ra khỏi cation của các kim loại thông thường (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} v. v...)

Axit sunfuhiđric là chất khử. Nó bị oxi hóa không những bởi những chất oxi hóa mạnh như halogen và oxi, mà cả bởi những chất oxi hóa rất yếu hơn như muối sắt (III) và H_2SO_3. Nếu cho nước hiđrosunfua vào dung dịch clorua hay sunfat của sắt (III), thì lưu huỳnh tự do sẽ thoát ra :

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl.$$

Trong tự nhiên hiđrosunfua được tạo thành khi các chất abumin bị thối rữa. Trong phòng thí nghiệm người ta điều chế hiđrosunfua bằng cách cho axit clohiđric hay axit sunfuric loãng tác dụng với sắt sunfua (phản ứng xảy ra trong bình Kíp) :

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Hiđrosunfua có trong nước của một số suối nước chữa bệnh.

Khí sunfurơ hay lưu huỳnh đioxit SO_2

Lưu huỳnh đioxit là chất khí không màu, có mùi xốc. Nó hóa lỏng ở - 10°C và hóa rắn ở - 73°C. 1 lít nước ở nhiệt độ thường (20°C) hòa tan được gần 40 lít khí sunfurơ.

Khí sunfurơ là anhiđric của axit sunfurơ :

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3.$$

Anhiđrit sunfurơ tác dụng được với bazơ và oxit bazơ :

$$SO_2 + CaO = CaSO_3,$$

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Nó thể hiện cả tính oxi hóa và cả tính khử. Khi có xúc tác nó bị oxi không khí oxi hóa đến anhiđrit sunfuric (lưu huỳnh trioxit) :

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Khi có chất khử mạnh, chẳng hạn hiđrosunfua, thì khí sunfurơ đóng vai trò chất oxi hóa. Nếu đựng khí sunfurơ trong một ống và một ống khác đựng hiđro sunfua, và trộn lẫn chúng lại thì trong ống xuất hiện kết tủa trắng ở dạng bụi. Đó là kết tủa lưu huỳnh, tạo thành do sự oxi hóa hiđrosunfua và sự khử khí sunfurơ :

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Trong công nghiệp, khí sunfurơ chủ yếu được dùng để sản xuất axit sunfuric. Để thu khí sunfurơ người ta đốt cháy hoặc lưu huỳnh, hoặc pirit sắt FeS_2 :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Một lượng lớn khí sunfurơ thu được với tính cách là sản phẩm phụ khi đốt các quặng sunfua (chì, kẽm, và đa kim loại) :

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2.$$

Trong phòng thí nghiệm, khí sunfurơ có thể được điều chế bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với sunfit khô hay với đồng kim loại (khi đun nóng) :

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O,$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Khí sunfurơ tạo thành các sản phẩm không màu với nhiều hợp chất hữu cơ, vì vậy nó được dùng để tẩy màu các sản phẩm khác nhau : Dần dần các hợp chất không màu này bị phân hủy và các sản phẩm có lại màu ban đầu. Ngoài ra, khí sunfurơ được dùng để diệt nấm mốc có hại.

Axit sunfurơ H_2SO_3

Axit sunfurơ là axit tương đối yếu, không bền, chỉ tồn tại trong dung dịch loãng. Trong dung dịch đặc nó phân hủy thành khí sunfurơ và nước. Cũng như anhiđrit sunfurơ, axit sunfurơ có tính khử và khi có chất khử mạnh thì lại thể hiện tính oxi hóa. Nếu cho dòng hiđrosunfurơ đi qua dung dịch axit sunfurơ, thì có lưu huỳnh thoát ra và dung dịch bị vẩn đục :

$$H_2SO_3 + H_2S = 3S + 3H_2O.$$

Nếu cho dung dịch nước clo, brom, và iot vào dung dịch axit sunfurơ, thì dung dịch halogen bị mất màu do axit sunfurơ bị oxi hóa đến axit sunfuric và halogen bị khử đến hiđrohalogenua.

Axit sunfurơ là axit hai bậc, vì vậy nó tạo thành muối trung tính - sunfit (Na_2SO_3) và muối axit - hiđro sunfit ($NaHSO_3$). Axit sunfurơ không có ứng dụng thực tế, nhưng muối của nó, đặc biệt là Na_2SO_3 và $NaHSO_3$ được dùng nhiều trong công nghiệp phim ảnh, là một thành phần của thuốc hiện hình.

Khi đun nóng kali hay natri sunfit đến 600°C thì tạo thành sunfat và sunfua, nghĩa là lưu huỳnh (IV) đồng thời vừa là chất oxi hóa vừa là chất khử.

$$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

Anhiđrit sunfuric SO_3

Anhiđrit sunfuric là sản phẩm trung gian và không có giá trị độc lập. Nó là chất lỏng không màu, sôi ở 45°C, và chuyển thành khối kết tinh màu trắng ở nhiệt độ dưới 17° C. Nó hút nước rất mạnh. Khi kết hợp với nước, nó tạo thành axit sunfuric :

$$SO_3 + H_2O = 2HSO_4.$$

Khi hòa tan anhiđrit sunfuric vào nước thì phát ra nhiệt lượng lớn và nếu thêm ngay một lượng lớn anhiđrit sunfuric vào nước thì có thể nổ. Anhiđrit sunfuric tan tốt trong axit sunfuric đặc, tạo thành *oleum*. Anhiđrit sunfuric có trong oleum đến 60%. Anhiđrit sunfuric có tất cả các tính chất của oxit axit.

Axit sunfuric H_2SO_4

Axit sunfuric khan là chất lỏng nặng, sánh, không màu, hóa rắn ở 10,4°C. Nó rất háo nước. Khi đun nóng axit sunfuric 100% trên 300°C thì nó bị phân hủy, một phần cho thoát ra anhiđrit sunfuric. Dung dịch axit sunfuric 98,3%, khối lượng riêng bằng 1,841 g/cm^3, khi chưng cất không bị phân hủy ở nhiệt độ 336,5°C.

Axit sunfuric hấp thụ nước, khi đó thoát ra một lượng nhiệt rất lớn. Vì vậy không được rót nước vào axit, vì làm như vậy dung dịch sẽ bắn tung tóe và thậm chí có thể nổ. Chỉ được rót axit vào nước từng lượng nhỏ và khuấy đều.

Axit sunfuric loãng thể hiện tất cả những đặc tính của axit mạnh. Nó phản ứng với oxit bazơ, bazơ và muối hòa tan những kim loại đứng trước hiđro trong dãy Bêkêtốp. Khi hòa tan kim

loại trong axit sunfuric loãng, thì thu được sunfat kim loại và giải phóng hiđro :

$$Zn + H_2SO_4 \text{ (loãng)} = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Khi hòa tan sắt, thiếc và những kim loại khác có nhiều mức oxi hóa, thì thu được sunfat kim loại có mức oxi hóa thấp nhất. Ví dụ :

$$Fe + H_2SO_4 \text{ (loãng)} = FeSO_4 + H_2\uparrow,$$

$$Sn + H_2SO_4 \text{ (loãng)} = SnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Về tính chất hóa học, axit sunfuric đặc rất khác axit sunfuric loãng. Nó hầu như không phân li, không tác dụng với sắt khi không đun nóng (làm thụ động hóa sắt), điều này giải thích vì sao dùng được bình thép để chứa và chuyên chở axit sunfuric đặc.

Axit sunfuric đặc có tính oxi hóa mạnh, nó oxi hóa một số kim loại đứng sau hiđro trong dãy điện thế (ví dụ đồng, bạc, thủy ngân) và nhiều phi kim (ví dụ cacbon, lưu huỳnh, photpho).

Ở đây không thoát ra hiđro, mà thoát ra sản phẩm khử của lưu huỳnh (VI) : $\overset{+4}{S}O_2$, S hay $H_2\overset{-2}{S}$. Số oxi hóa của các sản phẩm này phụ thuộc vào nồng độ của axit sunfuric và vào hoạt tính của chất khử. Chất khử càng mạnh thì quá trình khử càng sâu.

Kim loại đứng sau hiđro trong dãy điện thế, không phân biệt vị trí của nó, đều khử axit sunfuric đặc đến SO_2. Ví dụ :

$$\overset{0}{Hg} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Hg}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O$$

Khi hòa tan chì trong axit sunfuric đặc nóng, thì tạo thành muối axit :

$$\overset{0}{Pb} + 3H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Pb}(HSO_4)_2 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O.$$

Sắt bị oxi hóa bởi axit sunfuric đặc nóng đến số oxi hóa +3 :

$$\overset{0}{2Fe} + 6H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + 3\overset{+4}{S}O_2 + 6H_2O$$

Các kim loại hoạt động hơn (Mg, Al, Zn) khử axit sunfuric đặc (có nồng độ 25% và cao hơn) đến lưu huỳnh tự do và hiđrosunfua :

$$\overset{0}{Zn} + 5H_2\overset{+6}{S}O_4\,(đặc) = \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O.$$

$$\overset{0}{3Zn} + 4H_2\overset{+6}{S}O_4\,(đặc\ vừa) = \overset{+2}{3Zn}SO_4 + \overset{0}{S} + 4H_2O,$$

$$\overset{0}{4Zn} + 5H_2\overset{+6}{S}O_4\,(hơi\ đặc) = \overset{+2}{4Zn}SO_4 + H_2\overset{-2}{S} + 4H_2O.$$

Có thể biểu diễn sự hòa tan cacbon trong axit sunfuric đặc nóng bằng phương trình :

$$\overset{0}{C} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+4}{C}O_2 + \overset{+4}{2S}O_2 + 2H_2O.$$

Khi oxi hóa lưu huỳnh bằng axit sunfuric đặc nóng thì sản phẩm của sự oxi hóa và sự khử là lưu huỳnh đioxit :

$$\overset{0}{S} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+4}{3S}O_2 + 2H_2O.$$

Axit sunfuric đặc oxi hóa các ion bromua và iođua đến brom và iot tự do :

$$\overset{-1}{2K}Br + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{0}{Br_2} + \overset{+4}{S}O_2 + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

$$\overset{-1}{8K}I + 5H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{0}{4I_2} + H_2\overset{-2}{S} + 4K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Vì vậy không thể điều chế được HBr và HI theo phản ứng trao đổi kép.

Axit sunfuric đặc không thể oxi hóa các ion clorua đến clo tự do, cho nên có thể điều chế HCl theo phản ứng trao đổi kép :

$$NaCl + H_2SO_4\,(đặc) = NaHSO_4 + HCl.$$

Axit sunfuric lấy nước của rất nhiều hợp chất hữu cơ chứa hiđro và oxi (hiđrat cacbon, xenlulozơ) và than hóa chúng.

Axit sunfuric là axit hai lần axit vì vậy nó tạo được muối trung tính *sunfat* và muối axit *hidrosunfat*).

Chì sunfat $PbSO_4$ và canxi sunfat $CaSO_4$ (các muối trung tính) là những muối ít tan, còn bari sunfat $BaSO_4$ và stronti sunfat $SrSO_4$ thực tế không tan trong nước và trong các axit.

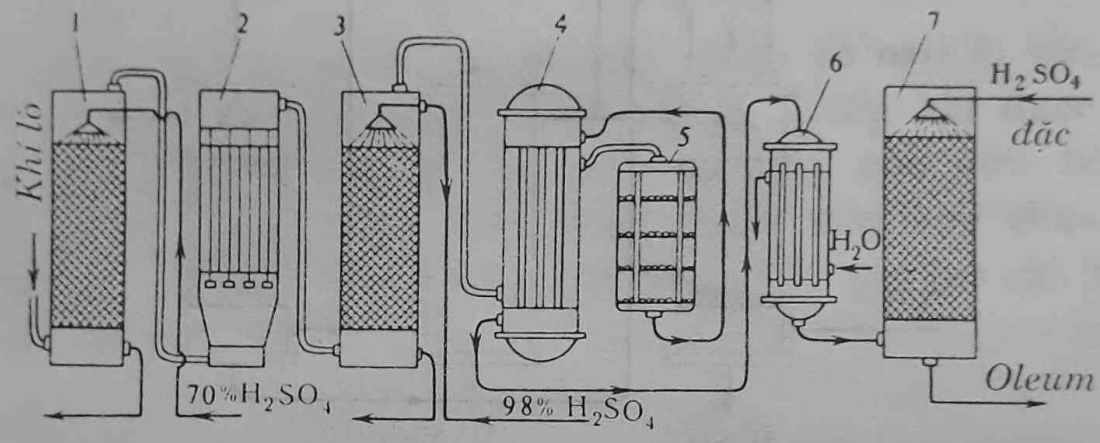
Điều chế và ứng dụng của axit sunfuric. Trong công nghiệp có hai phương pháp sản xuất axit sunfuric : *Phương pháp tiếp xúc và phương pháp nitro hóa.*

Ở phương pháp tiếp xúc sản xuất axit sunfuric người ta đốt cháy quặng sunfat (thường là pirit sắt FeS_2) trong lò thiêu pirit đặc biệt. Khi đó sẽ thu được khí lò chứa gần 9% anhiđrit sunfurơ. Trước khi tiến hành oxi hóa khí sunfurơ thành anhiđrit sunfuric, cần lọc sạch khí lò để loại bỏ tất cả những tạp chất có thể gây khó khăn hoặc thậm chí làm cho quá trình oxi hóa tiếp theo sau không thể thực hiện được.

Một trong những tạp chất đó là bụi, nó có thể gây ngộ độc chất xúc tác. Sự lọc sạch bụi được tiến hành trong các thiết bị đặc biệt : máy hút bụi kiểu xoáy và máy lọc bụi bằng điện. Sơ đồ xử lí tiếp tục khí lò được trình bầy ở hình 37. Khí lò đi qua tháp 1, đồng thời người ta cho vào tháp này dung dịch axit sunfuric 70% (tưới bằng axit sunfuric) theo nguyên lí ngược dòng, nghĩa là đi ngược lại với dòng khí. Ở tháp này khí lò được làm nguội và được lọc sạch khỏi các cặn bụi.

Ngoài anhiđrit sunfurơ ra, trong khí lò luôn luôn có mặt As_2O_5 là chất độc đối với các chất xúc tác, một ít anhiđrit sunfuric SO_3 và hơi nước. Hơi nước không phải là chất độc đối với chất xúc tác, nhưng nó làm giảm hoạt tính của chất xúc tác, dẫn đến làm mất axit sunfuric. Đó là do sự hình thành axit sunfuric dạng sương mù, nó có thể phản ứng với các chất của khối tiếp xúc và làm giảm hoạt tính của khối đó. Ngoài ra, axit sunfuric dạng sương mù tan rất ít trong axit sunfuric

đặc, do đó sẽ không được giữ lại ở tháp 7 và có thể thoát ra ngoài khí quyển cùng với các khí thải. Lọc As_2O_5 và axit sunfuric dạng sương mù khỏi khí lò bằng thiết bị lọc điện 2. Tháp hấp thụ 3 được tưới bằng axit sunfuric đặc, ở đó khí lò sẽ được làm khô, rồi sau đó đi vào thiết bị tiếp xúc 5. Sau khi tưới ở các tháp hấp thụ 1 và 3, axit được làm nguội rồi lại được dùng để tưới.



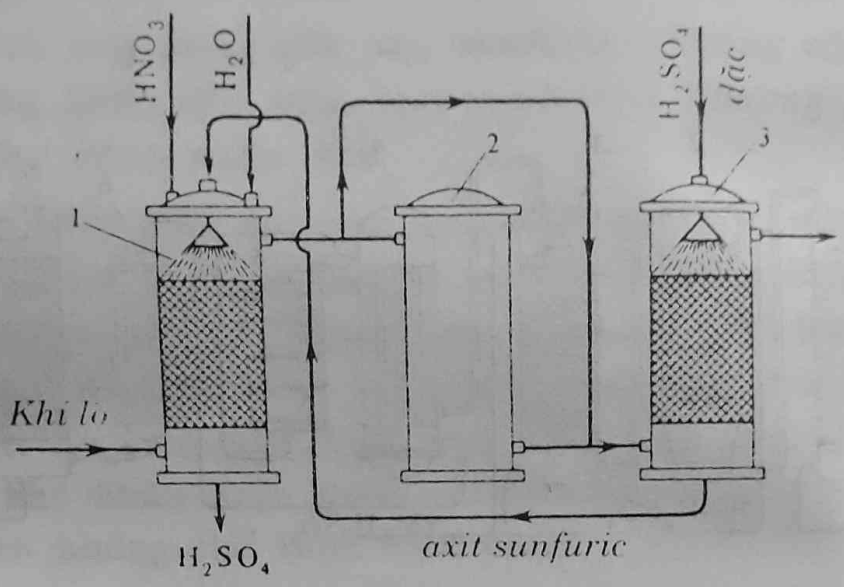
Hình 37. Sơ đồ phương pháp tiếp xúc sản xuất axit sunfuric.

Trong thiết bị tiếp xúc, sunfurơ được oxi hóa đến anhiđrit sunfuric. Phản ứng này là phản ứng phát nhiệt. Nhưng anhiđrit sunfuric được tạo thành lại ít bền đối với nhiệt, nên ở nhiệt độ cao có thể bị phân hủy thành oxi và anhiđrit sunfurơ. Như vậy, phản ứng

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

là phản ứng thuận nghịch. Ở nhiệt độ thấp sự oxi hóa xảy ra rất chậm, và khi đi qua thiết bị tiếp xúc một phần đáng kể khí sunfurơ không kịp bị oxi hóa. Vì vậy, để đạt được mức độ oxi hóa cực đại khí sunfurơ và trong thời gian đó tránh được sự phân hủy anhiđrit sunfuric, người ta phải điều chỉnh dòng khí như thế nào để nhiệt độ trong thiết bị tiếp xúc được giữ

trong khoảng 470 – 490°C. Điều này đạt được nhờ thiết bị trao đổi nhiệt 4, ở đó khí lò được đốt nóng bởi các khí đi ra từ thiết bị tiếp xúc. Ở thiết bị trao đổi nhiệt, khí được đốt nóng đến nhiệt độ khoảng 450°C, còn các khí đi ra được làm nguội đến nhiệt độ khoảng 200°C.



Hình 38. Sơ đồ phương pháp nitro sản xuất axit sunfuric.

Ở thiết bị tiếp xúc 5 trên các giàn người ta đặt chất xúc tác V_2O_5 với các chất phụ gia khác nhau (*khối tiếp xúc*). Trên bề mặt của khối tiếp xúc xẩy ra sự oxi hóa khí sunfurơ. Khí đi ra từ thiết bị trao đổi nhiệt 4 được làm nguội thêm bằng nước trong thiết bị làm lạnh 6, rồi đi vào tháp 7, ở đây được tưới bằng axit sunfuric đặc (*axit sunfuric bốc khói*). *Anhidrit sunfuric* sẽ tan trong axit sunfuric đặc, tạo thành oleum –dung dịch SO_3 trong axit sunfuric khan.

Oleum được vận chuyển trong các xitec bằng thép đến nơi tiêu thụ, ở đó sau khi dùng nước để pha loãng người ta thu được axit sunfuric ở nồng độ tùy ý.

Ở phương pháp nitro sản xuất axit sunfuric, quá trình oxi hóa khí sunfurơ được thực hiện bởi các nitơ oxit. Sơ đồ của quá trình được trình bầy ở hình 38.

Khí lò được đưa vào tháp 1, tháp này được tưới bằng axit nitrozylsunfuric $NOHSO_4$. Để khơi mào cho quá trình cần tiến hành oxi hóa bằng axit nitric. Quá trình xẩy ra theo các phương trình :

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

$$3H_2SO_3 + 2HNO_3 = 3H_2SO_4 + 2NO + H_2O.$$

Các nitơ oxit cùng với các khí thải (nitơ và oxi) đi vào tháp 2 để oxi hóa nitơ monooxit thành đioxit. Dòng khí được điều chỉnh sao cho 50% khí đi vào tháp oxi hóa, còn 50% bỏ qua nó. Như vậy, khí đi vào tháp 3 gồm một hỗn hợp chứa nitơ monooxit và đioxit với tỉ lệ đồng phân tử, do vậy mà tạo thành anhiđrit nitrơ :

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3.$$

Ở nhiệt độ thấp cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành anhiđrit nitrơ N_2O_3, còn khi tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành monooxit và đioxit. Ở tháp 3 anhiđrit nitrơ phản ứng với axit sunfuric đặc, tạo thành *axit nitrozylsunfuric* :

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2NOHSO_4 + H_2O.$$

Phản ứng này chỉ có thể xẩy ra với axit sunfuric đặc. Khi pha loãng bằng nước, thì axit nitrozylsunfuric lại bị phân hủy thành axit sunfuric và các nitơ oxit.

Axit nitrozylsunfuric được đưa vào tưới ở tháp 1, ở đó nó bị nước phân hủy, còn anhiđrit nitrơ thoát ra sẽ oxi hóa axit sunfurơ được tạo thành ở tháp 1 :

$$2NOHSO_4 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3,$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3,$$

$$H_2SO_3 + N_2O_3 = H_2SO_4 + 2NO.$$

Nitơ monooxit lại đi vào tháp oxi hóa 2 và quá trình cứ thế được lặp lại.

Các nitơ oxit bị mất mát sẽ được bù lại bằng cách đưa thêm vào những lượng mới axit nitric. Nồng độ axit sunfuric thu được bằng phương pháp nitro đạt đến 60 - 70%.

Axit sunfuric được sử dụng rộng rãi nhất. Nó được dùng để điều chế các axit clohiđric, nitric, photphoric và nhiều axit hữu cơ bằng phương pháp trao đổi, để sản xuất phân lân và phân đạm, điều chế các hợp chất hữu cơ sunfonic hóa, để làm sạch các chất khí. Axit sunfuric có trong thành phần của các hỗn hợp nitro hóa, nó được sử sụng để sản xuất thuốc nhuộm và chất nổ, để nạp các ắcquy v.v..

Các muối của axit sunfuric được sử dụng rộng rãi, *Natri sunfat* (muối Glaube) $Na_2SO_4 . 10H_2O$ được sử dụng để sản xuất xôđa và được dùng trong công nghiệp thủy tinh, *Canxi sunfat* phổ biến trong tự nhiên dưới dạng thạch cao hai nước $CaSO_4 . 2H_2O$ và dạng muối khan anhiđrit $CaSO_4$. Khi đốt nóng thì thạch cao thiên nhiên mất phần lớn nước và chuyển thành thạch cao nửa nước $2CaSO_4 . H_2O$, hoặc $CaSO_4 . 1/2\ H_2O$, được gọi là *alebat*. Sự mất nước xẩy ra mạnh nhất ở 120 - 190° C. Alebat hút nước rất mạnh và khi đó nó hóa rắn. Tính chất này được sử dụng trong kĩ thuật xây dựng. Tùy theo điều kiện xử lí nhiệt, có thể thu được thạch cao nửa nước dưới các dạng α và β, chúng có các tính chất hóa lí khác nhau. Dạng β được tạo thành khi đốt nóng thạch cao hai nước dưới áp suất thường, còn dạng α được tạo thành khi đốt nóng thạch cao hai nước dưới áp suất 1,3 *atm*. Khi hóa rắn, dạng thạch cao α cần ít nước hơn, còn các sản phẩm làm từ nó bền hơn so với các sản phẩm làm từ dạng β.

Các vật liệu kết dính anhiđrit được sản xuất bằng cách nung đá thạch cao ở nhiệt độ cao (600 - 700 °C) với các chất phụ gia khác nhau. Khi đó sẽ thu được xi măng thạch cao và thạch

cao nung. Các chất này hóa rắn chậm hơn rất nhiều so với thạch cao nửa nước và được sử dụng để chế vữa dùng cho việc xây dựng và để đúc bêtông có độ bền nhỏ, cũng như để sản xuất đá hóa nhân tạo, tấm lát nền nhà không có khe nối v.v...

Magie sunfat $MgSO_4 . 7H_2O$ trong y học được dùng làm thuốc tẩy.

Sắt (II) sunfat $FeSO_4 . 7H_2O$ được sử dụng để điều chế muối kali feroxianua $K_4 [Fe (CN)_6]$, mực, và để bảo quản gỗ.

Đồng sunfat $CuSO_4 . 5H_2O$ được dùng để chống nấm mốc, côn trùng phá hoại mùa màng, để mạ đồng và điều chế các hợp chất khác nhau của đồng.

Từ các dung dịch chứa sunfat của kim loại hóa trị ba (Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) và sunfat kim loại hóa trị một (K^+, NH_4^+ , Rb^+), các muối kép kiểu $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ hoặc $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ sẽ được kết tinh. Thay thế cho kali và nhôm có thể sử dụng các nguyên tố kể trên theo các tổ hợp bất kì.

Các hợp chất này được gọi là *phèn*. Phèn chỉ tồn tại ở dạng rắn. Trong dung dịch nó thể hiện như là hai muối độc lập, có nghĩa như là hỗn hợp sunfat kim loại hóa trị một và sunfat kim loại hóa trị ba.

§7. CROM

Crom được Vokeleu tìm ra năm 1797.

Trạng thái tự nhiên

Những hợp chất tự nhiên của crom : *quặng cromit sắt* $FeO.Cr_2O_3$ và *quặng chì đỏ* $PbCrO_4$.Ở vùng Uran có các vỉa quặng cromit lớn.

Tính chất lí học

Crom là kim loại có ánh kim, màu trắng, rất cứng và giòn, có khối lượng riêng 7,2 g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy 1903°C và nhiệt độ sôi khoảng 2570°C. Trong không khí bề mặt crom được phủ một lớp màng oxit bảo vệ cho crom khỏi bị oxi hóa tiếp. Thêm cacbon vào crom làm tăng độ cứng của nó lên rất nhiều.

Tính chất hóa học

Ở nhiệt độ thường, crom rất trơ. Khi đun nóng, nó tác dụng với oxi, halogen, nitơ, cacbon, lưu huỳnh...

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3 \text{ (crom oxit)},$$

$$2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3 \text{ (crom clorua)},$$

$$2Cr + 3S = Cr_2S_3 \text{ (crom sunfua)},$$

$$2Cr + N_2 = 2CrN \text{ (crom nitrua)}.$$

Crom sunfua chỉ tồn tại ở dạng khô. Khi tiếp xúc với nước, ngay cả với hơi nước, nó bị thủy phân hoàn toàn :

$$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S.$$

Khi đun nóng, crom tan trong axit clohiđric và axit sunfuric :

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow.$$

Hợp chất của crom (II) không bền, dễ bị oxi hóa thành hợp chất crom (III) :

$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O.$$

Ở nhiệt độ thường crom hoàn toàn không tan trong axit nitric và nước cường toan, khi đun nóng nó tan rất chậm. Điều này là do axit nitric thụ động hóa, crom. Crom còn bị thụ động hóa bằng những chất oxi hóa mạnh khác.

Điều chế

Trong công nghiệp người ta sản xuất crom nguyên chất và hợp kim của nó với sắt (*ferocrom*). Crom nguyên chất được sản xuất bằng cách dùng nhôm khử oxit của nó :

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3.$$

Ferocrom có hai dạng : dạng có và dạng không có cacbon. Dạng có cacbon được sản xuất bằng cách dùng than cốc khử sắt cromit :

$$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO,$$

Dạng không có cacbon được sản xuất bằng cách dùng nhôm khử sắt cromit :

$$3FeO \cdot Cr_2O_3 + 8Al = 3Fe + 6Cr + 4Al_2O_3.$$

Ứng dụng

Crom dùng để mạ các chi tiết và các dụng cụ bằng sắt thép dùng trong công nghiệp. Sự mạ crom lên các chi tiết được thực hiện bằng phương pháp điện phân.

Lượng lớn crom được dùng để sản xuất thép crom. Thép crom có độ bền và độ cứng rất cao, vì vậy nó được dùng để chế tạo các dụng cụ, ổ bi và các chi tiết máy chịu trọng tải lớn. Thêm crom vào đồng đỏ, đồng thau v.v.. làm tăng độ rắn của nó lên rất nhiều. Hợp kim crom với niken và sắt (*nicrom*) có điện trở lớn, dùng để chế tạo dây điện trở của các dụng cụ đốt nóng bằng điện.

Hợp chất chứa oxi của crom

Crom (III) oxit Cr_2O_3 là oxit lưỡng tính. Ở điều kiện thường nó là bột màu vàng. Nó không tan trong nước, tan rất yếu trong axit và kiềm, khi nấu chảy với kiềm hay với cacbonat kim loại kiềm thì tạo thành muối của *axit cromơ là cromit* tan được trong nước :

$$Cr_2O_3 + 2KOH = 2KCrO_2 + H_2O,$$

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaCrO_2 + CO_2,$$

Khi nấu chảy với kiềm có oxi không khí crom (III) oxit có thể bị oxi hóa đến cromat :

$$2Cr_2O_3 + 8KOH + 3O_2 = 4K_2CrO_4 + 4H_2O.$$

Trong phòng thí nghiệm crom (III) oxit có thể điều chế bằng cách phân hủy amoni đicromat :

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O.$$

Trong công nghiệp crom (III) oxit được sản xuất bằng cách dùng than cốc hay lưu huỳnh khử kali đicromat :

$$2K_2Cr_2O_7 + 3C = 2Cr_2O_3 + 2K_2CO_3 + CO_2,$$

$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4.$$

Crom (III) oxit được dùng để điều chế crom, cũng như dùng để chế tạo thuốc vẽ và sơn dầu. Thuốc vẽ crom bền với nước và với nhiệt. Muối crom (III) được dùng trong công nghiệp để sản xuất da bốc-can.

Khi cho muối crom (III) tác dụng với kiềm sẽ thoát ra kết tủa *crom (III) hiđroxit* $Cr(OH)_3$ màu lam - xám nhạt. Crom (III) hiđroxit có tính chất lưỡng tính. Khác với oxit, crom hiđroxit dễ tan trong axit cũng như trong kiềm :

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O,$$

$$Cr(OH)_3 + 3KOH = K_3[Cr(OH)_6],$$

Vì vậy có thể kết tủa nó nếu không cho dư kiềm. Khi đun nóng thì crom (III) hiđroxit sẽ mất nước, chuyển thành oxit :

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O,$$

Đa số các muối crom (III) tan nhiều trong nước, nhưng dễ bị thủy phân. Crom sunfat cùng với kali sunfat, amoni sunfat, rubiđi sunfat hay xezi sunfat kết tinh dưới dạng phèn $M_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ hay $MCr(SO_4)_2 . 12H_2O$, ở đây M là cation kali, amoni, rubiđi hay xezi.

Anhiđrit cromic và axit cromic là những hợp chất chứa crom ở trạng thái hóa trị cao nhất. Crom trioxit CrO_3 là oxit axit, nó tác dụng được với nước, với oxit bazơ và bazơ :

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4,$$
$$2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7.$$
$$CrO_3 + CaO = CaCrO_4,$$
$$CrO_3 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + H_2O.$$

Anhiđrit cromic có thể tạo thành axit *cromic* và axit *đicromic* và muối của chúng. Trạng thái cân bằng.

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4 \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

phụ thuộc vào độ axit của môi trường : trong dung dịch axit lượng chủ yếu crom tồn tại ở dạng đicromat, còn trong dung dịch kiềm có nồng độ ion hiđro rất nhỏ thì tồn tại ở dạng cromat.

Anhiđrit cromic là chất oxi hóa rất mạnh.

Phản ứng của nó với một số chất hữu cơ, khi có mặt axit sunfuric xảy ra kèm theo nổ :

$$4CrO_3 + C_2H_5OH + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 2CO_2 + 9H_2O.$$

Anhiđrit cromic có thể điều chế bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với cromat hay đicromat khô :

$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 = CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O,$$
$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Anhiđrit cromic được dùng làm chất oxi hóa khi tổng hợp các chất hữu cơ.

Muối kim loại kiềm và amoni của axit cromic tan nhiều trong nước. Muối của các kim loại khác rất khó tan, *Kali đicromat* $K_2Cr_2O_7$ *(cromic)* được dùng làm chất oxi hóa trong phòng thí nghiệm và trong kĩ thuật hóa học. Tác dụng oxi hóa của cromat và đicromat xảy ra trong môi trường axit :

$$K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + 3Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 4H_2SO_4 =$$
$$= \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

Khi cho natri sunfit vào dung dịch kali đicromat đã axit hóa thì mầu da cam của dung dịch chuyển sang màu xanh lục do tạo thành ion hiđrat của Cr^{3+} . Bromua iođua bị kali đicromat oxi hóa đến brom, iot tự do :

$$\overset{+6}{K_2Cr_2O_7} + 6\overset{-1}{KI} + 7H_2SO_4 =$$

$$= \overset{+3}{Cr_2(SO_4)_3} + 3\overset{0}{I_2} + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Khi cho kali đicromat tác dụng với axit iothiđric và axit bromhiđric thì không cần phải axit hóa dung dịch, vì bản thân hai axit này là những axit mạnh.

$$K_2Cr_2O_7 + 14HBr = 2CrBr_3 + 3Br_2 + 2KBr + 7H_2O.$$

Sự thoát iot hay brom ra làm cho sự chuyển màu của dung dịch từ da cam sang xanh lục trở nên không rõ ràng.

Trong hóa học phân tích, phản ứng oxi hóa của kali cromat hay kali đicromat với các ion khác được sử dụng để xác định các ion đó. Phương pháp phân tích này được gọi là *phép chuẩn độ cromat*.

Dung dịch kali đicromat trong axit sunfuric đặc được gọi là hỗn hợp *cromic* và được dùng để rửa dụng cụ trong phòng thí nghiệm. Nó dễ dàng tẩy mỡ bám trên mặt thủy tinh nhờ tính oxi hóa của anhiđrit cromic được tạo thành và tính tẩy rửa của axit sunfuric đặc.

CHƯƠNG IX.

NHÓM NĂM CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I.MENĐELEEP

§75. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM V

Nitơ, photpho, asen, antimon và bitmut thuộc phân nhóm chính nhóm năm của hệ thống tuần hoàn Đ. I. Menđeleep, còn vanađi, niobi và tantan thuộc phân nhóm phụ.

Nguyên tử nitơ, photpho, asen, antimon và bitmut có năm điện tử ở lớp điện tử ngoài cùng. Vì vậy nó có thể thu thêm ba điện tử hay cho đi từ một đến năm điện tử.

Nguyên tử của các nguyên tố phân nhóm vanađi chỉ cho điện tử. Hợp chất chứa oxi của các nguyên tố phân nhóm vanađi rất giống hợp chất chứa oxi của nitơ, photpho, asen và antimon. Nếu trong phân nhóm asen bền nhất là các hợp chất của các nguyên tố hóa trị ba, thì ngược lại trong phân nhóm vanađi bền nhất là hợp chất của tantan (V), trong khi đó hợp chất của vanađi (V) là chất oxi hóa mạnh.

Asen kim loại được dùng với lượng rất nhỏ pha vào chì để chế tạo đầu đạn. Nó không có những ứng dụng khác. Hợp chất của asen được dùng để diệt sâu bọ phá hoại mùa màng, chế tạo thuốc nhuộm, sơn màu ; dùng trong công nghiệp thủy tinh và trong y học. Tất cả những hợp chất của asen đều rất độc,

vì vậy nhiều hợp chất được dùng làm chất sát trùng, thuốc trừ sâu. Asen sunfua được dùng để chế tạo sơn mầu.

Antimon có tính chất quý là làm tăng độ rắn của các kim loại mềm, được dùng để chế tạo hợp kim với thiếc, chì v.v... Hợp chất của antimon được dùng trong công nghiệp cao su và trong y học.

Bitmut kim loại được dùng làm chất phụ gia để chế tạo các hợp kim dễ nóng chảy. Hợp chất của bitmut được dùng trong công nghiệp silicat. Bitmut oxit cùng với chì oxit được dùng để chế tạo thủy tinh quang học, nitrat bazơ của bitmut dùng để chế sơn màu cho sứ. Hợp chất của bitmut dùng để điều chế được phẩm và mỹ phẩm.

Vanađi do Sephơstrem tìm thấy năm 1830. Nó được dùng trong công nghiệp luyện kim. Thêm vanađi vào thép để làm tăng tính chịu rét, tính dẻo và tính đàn hồi của nó. Lò so chỉ được chế tạo bằng thép vanađi. Thép này cũng được dùng để chế tạo động cơ ôtô, máy bay. Vanađi (V) oxit xúc tác rất tốt cho các phản ứng oxi hóa và hiện nay nó được dùng thay cho platin trong nhiều quá trình kĩ thuật.

Niobi đã được nhà hóa học Anh Hettret tách ra dưới dạng oxit vào năm 1801 từ quặng columbit và được gọi là columbi. Năm 1844 Roze tách ra được từ tantan một kim loại rất giống nó và gọi là niobi (hiện nay niobi đôi khi được gọi là columbi). Niobi được đùng trong công nghiệp luyện kim để sản xuất thép có tính chịu axit cao.

Tantan được Ekebegơ tìm ra năm 1802. Giống như niobi, nó được dùng để sản xuất thép chịu axit. Tantan không gây độc đối với tế bào động vật, vì vậy được dùng trong phẫu thuật : Các dụng cụ phẫu thuật được chế tạo bằng tantan. Vì tantan rất bền đối với tác dụng của nhiều axit mạnh, nên trong nhiều trường hợp nó thay được platin.

§76. NI TƠ

Nitơ lần đầu tiên được nhà hóa học Anh D. Rơtecfo tách ra từ không khí năm 1772.

Trạng thái tự nhiên

Nitơ ở dạng tự do và dạng hợp chất. Nitơ tự do chiếm 78,16% thể tích không khí. Không khí trên một kilômet vuông bề mặt trái đất có khoảng 8 triệu tấn nitơ. Ở trạng thái liên kết, nitơ có trong natri nitrat hay *diêm tiêu* $NaNO_3$; có những mỏ rất lớn diêm tiêu ở Chi lê. Nó có trong thành phần các chất anbumin và của nhiều hợp chất hữu cơ thiên nhiên. Nhà vi sinh vật học Xô viết V. L. Omelianxki đã nói :"Đứng trên quan điểm sinh học tổng thể mà xét, thì nitơ quý hơn kim loại hiếm nhất trong số các kim loại quý".

Tính chất lí học

Nitơ là chất khí không màu, không mùi, hóa lỏng ở - 195,8°C và hóa rắn ở - 209,86°C.

Một thể tích nước ở 20°C hòa tan được 0,0154 thể tích nitơ, điều đó chứng tỏ nitơ hòa tan kém hơn oxi rất nhiều.

Tính chất hóa học

Ở nhiệt độ thường, nitơ kém hoạt động. Ở nhiệt độ hồ quang điện nitơ kết hợp được với oxi :

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

Ở nhiệt độ cao nó kết hợp với kim loại, tạo thành nitrua :

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

Khi có chất xúc tác, nitơ tác dụng với hiđro ở nhiệt độ và áp suất cao. Amoniac là sản phẩm kết hợp quan trọng nhất của nitơ và hiđro :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Điều chế

Trong công nghiệp, nitơ được điều chế bằng cách chưng phân đoạn không khí lỏng. Nitơ có nhiệt độ sôi thấp hơn, nên chuyển sang trạng thái khí, có oxi vẫn ở trạng thái lỏng. Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế nitơ bằng cách phân hủy amoni nitrit :

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Vì amoni nitrit rất không bền, nên để điều chế nitơ người ta đun nóng hỗn hợp gồm dung dịch kali hay natri nitrit đặc và dung dịch amoni clorua :

$$NH_4Cl + KNO_2 = KCl + N_2 + 2H_2O.$$

Trong phòng thí nghiệm để điều chế nitơ còn có thể phân hủy amoniac bằng đồng oxit :

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O.$$

Nitơ còn thoát ra ở trạng thái tự do khi đốt cháy các hợp chất hữu cơ chứa nitơ.

Ứng dụng

Lượng chủ yếu nitơ điều chế trong công nghiệp được dùng để sản xuất amôniac và canxi xianamit. Canxi xianamit được điều chế bằng cách đun nóng canxi cacbua trong lò xianamit đặc biệt, có dòng nitơ đi vào :

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Nitơ còn dùng để nạp vào bóng đèn điện (tạo môi trường trơ).

Amôniac

Amôniac là chất khí không màu, có mùi kích thích (mùi khai). Khi tăng áp suất hay làm lạnh đến $-33,6^oC$ nó hóa lỏng và đến $-77,8^oC$ nó hóa rắn. Dưới áp suất cao amôniac có thể dễ dàng hóa lỏng ở nhiệt độ thường. Một thể tích nước hòa tan gần 700 thể tích amôniac. Dung dịch đặc chứa 25% amôniac

có khối lượng riêng 0,91 g/cm^3. Dung dịch amôniac trong nước, được gọi là *nước amôniac* hay dung dịch *amôniac*. Khi hòa tan amôniac vào nước thì tạo thành *amôni hidroxit* :

$$NH_3 + H_2O \underset{\text{Nhiệt phân}}{\rightleftharpoons} NH_4OH \underset{\text{Điện li}}{\rightleftharpoons} NH_4^+ + OH^-.$$

Khi đun nóng độ tan của amôniac giảm rất nhanh và nó thoát ra khỏi dung dịch.

Amôniac cháy tốt trong khí quyển oxi, còn trong không khí cháy kém hơn, tạo thành nitơ và nước khi không có chất xúc tác và tạo thành nitơ monooxit và nước khi có platin làm xúc tác :

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O,$$

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

Ở nhiệt độ cao, amôniac có thể tác dụng với kim loại, tạo thành nitrua và hiđro tự do :

$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2.$$

Amôni hiđroxit có tất cả các tính chất của bazơ. Nó tác dụng được với axit và oxit axit :

$$NH_4OH + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + H_2O,$$

$$NH_4OH + NH_4HSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O.$$

$$2NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O.$$

Amôniac dễ dàng tác dụng với axit, tạo thành *muối amôni* :

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl.$$

Khi đun nóng, muối amôni (trừ NH_4NO_3 và NH_4NO_2) bị phân hủy thành amôniac và ấxit, khi để nguội amôniac và axit lại tạo thành muối ban đầu.

Trong phòng thí nghiệm amôniac được điều chế bằng cách cho muối amôni tác dụng với kiềm khi đun nóng :

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O.$$

Trong công nghiệp amôniac được điều chế bằng cách tổng hợp từ nitơ và hiđro :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3.$$

Chất xúc tác của phản ứng này là sắt có lẫn nhôm oxit và kali oxit. Quá trình xảy ra ở nhiệt độ 500 - 550°C và áp suất 200 - 800 *atm*. Trong một số thiết bị có thể đưa áp suất lên đến 1000 *atm*.

Amôniac còn là sản phẩm phụ khi cốc hóa than.

Lượng lớn amôniac điều chế trong công nghiệp được dùng để sản xuất axit nitric và phân đạm. Amôniac còn được dùng làm tác nhân làm lạnh trong máy lạnh, dùng trong phòng thí nghiệm và trong y học (nước đái quỷ là dụng dịch amôniac 10% trong nước).

Nitơ oxit. Nitơ tạo thành một số oxit : đinitơ oxit N_2O, nitơ monooxit NO, anhiđrit nitrơ N_2O_3, anhiđrit nitric N_2O_5, nitơ đioxit. Đinitơ oxit và nitơ monooxit là những oxit không tạo muối, những oxit còn lại là những oxit tạo muối.

Đinitơ oxit N_2O

Đinitơ oxit là chất khí không màu, không mùi. Nó hóa lỏng ở -89^oC và hóa rắn ở -91^oC. Một thể tích nước hòa tan 1,3 thể tích đinitơ oxit ở 0^oC và 0,6 thể tích ở 25^oC. Đinitơ oxit rất không bền, dễ dàng bị phân hủy thành oxi và nitơ :

$$2N_2O = 2N_2 + O_2.$$

Vì hỗn hợp được tạo thành rất giầu oxi so với không khí nên tất cả các chất đều cháy trong đinitơ oxit như cháy trong oxi, que diêm vừa tắt sẽ bùng cháy thành ngọn lửa. Đinitơ oxit được điều chế bằng cách nhiệt phân amoni nitrat :

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Phản ứng này xảy ra êm dịu ở nhiệt độ dưới 300°C, ở nhiệt độ cao hơn có thể gây nổ.

Đinitơ oxit có tác dụng kích thích thần kinh, làm giảm cảm giác đau đớn. Vì vậy nó được dùng trong y học để gây mê (khí vui).

Nitơ monooxit NO

Nitơ monooxit là chất khí không màu, hóa lỏng ở nhiệt độ $-151,8^{o}C$ và hóa rắn ở nhiệt độ $-163,7^{o}C$. Một thể tích nước hòa tan 0,08 thể tích nitơ monooxit. NO là oxit không tạo muối. Phản ứng đặc trưng của nó là phản ứng kết hợp, nó dễ dàng kết hợp với oxi và clo :

$$2NO + O_2 = 2NO_2,$$

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl.$$

Hợp chất NOCl gọi là *nitrozilclorua*.

Nitơ monooxit rất khó cho oxi. Chỉ những chất kết hợp rất mạnh với oxi (ví dụ photpho) mới có thể cháy trong khí quyển nitơ monooxit.

Trong công nghiệp nitơ monooxit được điều chế bằng cách oxi hóa amôniac có xúc tác và bằng cách (phương pháp cũ) thổi không khí qua hồ quang điện. Khi đó hiệu suất nitơ monooxit rất thấp. Lượng nhỏ nitơ monooxit được tạo thành khi có sét. Trong phòng thí nghiệm nitơ monooxit được điều chế bằng cách cho axit nitric loãng tác dụng với đồng :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Nitơ monooxit thoát ra được thu vào bình úp ngược đựng đầy nước, NO sẽ đẩy dần nước ra và chiếm thể tích của bình. Nitơ monooxit là chất đầu để sản xuất axit nitric.

Nitơ đioxit NO_2

Nitơ đioxit là chất khí màu nâu, có mùi đặc trưng khó ngửi. Màu của nó thẫm dần khi nhiệt độ tăng đến $140^{o}C$. Điều này là do nitơ đioxit có khả năng tạo thành đime :

$$2NO_2 \underset{\text{Giảm nhiệt độ}}{\overset{\text{Tăng nhiệt độ}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4.$$

Ở nhiệt độ -11^oC trong hệ chỉ có đime. Nitơ đioxit sôi ở nhiệt độ 21^oC và hóa rắn ở -11^oC.

Khi tan trong nước, nó tạo thành axit nitrơ và axit nitric, còn khi tan trong dung dịch kiềm thì tạo thành muối của hai axit này.

$$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + HNO_3,$$

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

Vì vậy nitơ đioxit là anhiđric của hai axit : axit nitric và axit nitrơ. Thực tế khi hòa tan nitơ đioxit trong nước thì tạo thành axit nitric và nitơ monooxit là sản phẩm của sự phân hủy axit nitrơ :

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Trong công nghiệp, nitơ đioxit được điều chế bằng cách oxi hóa nitơ monooxit. Trong phòng thí nghiệm nó có thể được điều chế bằng cách cho axit nitric đặc tác dụng với kim loại và phi kim, cũng như bằng cách phân hủy nitrat của kim loại nặng đun nóng :

$$Cu + 4HNO_3(đặc) = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O,$$

$$S + 6HNO_3(đặc) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O,$$

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2.$$

Nitơ đioxit được dùng để sản xuất axit nitric.

Anhiđrit nitrơ N_2O_3

Anhiđrit nitrơ là chất lỏng màu xanh thẫm. Sôi ở $3,5^oC$, bị phân hủy thành nitơ monooxit và nitơ đioxit và hóa rắn ở -102^oC. Khi tan trong nước, nó tạo thành axit nitrơ, axit này lại tiếp tục phân hủy thành axit nitric và nitơ monooxit. Khi cho anhiđrit

nitrơ tác dụng với dung dịch kiềm thì tạo thành muối của axit nitrơ :

$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O.$$

Anhiđrit nitrơ được tạo thành khi làm lạnh hỗn hợp nitơ monooxit và nitơ đioxit :

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3.$$

Trong phòng thí nghiệm có thể thu được anhiđrit nitrơ bằng cách làm lạnh khí thoát ra khi nhỏ từng giọt dung dịch axit nitric 50% vào asen (III) oxit hay tinh bột.

$$2HNO_3 + As_2O_3 = 2HAsO_3 + NO_2 + NO.$$

Anhiđrit nitrơ là sản phẩm trung gian trong quá trình sản xuất axit sunfuric bằng phương pháp nitro hóa.

Anhiđrit nitric N_2O_5

Anhiđrit nitric là chất tinh thể rắn nóng chảy kèm theo sự thăng hoa ở 32,3°C, khi đó bị phân hủy thành đioxit và oxi :

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2.$$

Nó là oxit axit, khi tác dụng với nước hay kiềm thì tạo thành axit nitric hay muối của nó :

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3,$$
$$N_2O_5 + 2NaOH = 2NaNO_3 + H_2O.$$

Anhiđrit nitric được điều chế bằng cách cho axit nitric khan tác dụng với anhiđrit photphoric, hay cho nitơ đioxit tác dụng với ozôn :

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5,$$
$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2.$$

Anhiđrit nitric rất không bền và có thể phân hủy nổ. Nó là chất oxi hóa mạnh, phản ứng mãnh liệt với nhiều chất hữu cơ.

Axit nitrơ HNO_2

Axit nitrơ là axit yếu không bền. Nó tồn tại ở nhiệt độ thấp, chỉ trong dung dịch loãng, và bị phân hủy ở nhiệt độ cao :

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Nó dễ dàng phản ứng với kiềm tạo thành muối *(nitrit)*. Axit nitrơ thể hiện tính chất oxi hóa và khử. Nó có thể oxi hóa axit iot hiđric và bị kali pemanganat oxi hóa trong môi trường axit đến axit nitric :

$$2HNO_2 + 2HI = I_2 + 2NO + 2H_2O.$$

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + \\ + 5HNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm axit nitrơ thu được ở một trong các giai đoạn tổng hợp thuốc nhuộm hữu cơ. Quá trình tổng hợp được thực hiện bằng cách cho dung dịch loãng natri hay kali nitrit vào dung dịch amin thơm trong axit clohiđric loãng ở nhiệt độ không quá 5^oC. Axit nitrơ tự do được tạo thành theo phương trình

$$NaNO_2 + HCl = NaCl + HNO_2$$

lập tức phản ứng với amin hữu cơ. Lượng axit nitrơ dư trong dung dịch có thể gây ra các phản ứng phụ không mong muốn, vì vậy quá trình phải được kiểm tra bằng giấy có tẩm iođua tinh bột (axit nitrơ đẩy iot tự do ra, iot làm tinh bột có màu xanh :

$$2HNO_2 + 2KI + 2HCl = I_2 + 2NO + 2KCl + 2H_2O.$$

Natri nitrit được điều chế khi nung nóng natri nitrat

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2.$$

Axit nitric HNO_3

Axit nitric là chất lỏng không màu (khi bảo quản chuyển dần sang màu vàng), có khối lượng riêng 1,5 g/cm^3, sôi ở 86^oC

và hóa rắn ở $-41^{o}C$. Axit nitric tan trong nước theo tỉ lệ bất kì. Axit nitric khan "bốc khói" trong không khí. Khi sôi một phần axit nitric bị phân hủy :

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2.$$

Nitơ đioxit tan vào axit làm cho dung dịch có màu vàng nhạt.

Trong thực tế thường không điều chế axit nitric bốc khói (98 - 100% HNO_3), mà là dung dịch nước 63 - 65% HNO_3 và có khối lượng riêng $1,44g/cm^3$. Axit có nồng độ như vậy được gọi là axit đậm đặc.

Axit nitric phân ly hầu như hoàn toàn trong dung dịch nước, do đó nó là axit mạnh. Nó là chất oxi hóa mạnh, phản ứng của nó với kim loại khác hẳn phản ứng của kim loại với axit clohiđric và axit sunfuric loãng : phản ứng của axit nitric với kim loại không bao giờ giải phóng hiđro. Nhờ tính chất oxi hóa mà axit nitric cũng tác dụng được với hàng loạt phi kim.

Sự khử nitơ của axit nitric xảy ra đến những số oxi hóa khác nhau, tùy thuộc vào nồng độ axit nitric và hoạt tính của kim loại :

$$\overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+4}{NO_2} \rightarrow \overset{+3}{N_2O_3} \rightarrow \overset{+2}{NO} \rightarrow \overset{+1}{N_2O} \rightarrow \overset{0}{N_2} \rightarrow \overset{-3}{NH_3}.$$

Axit nitric đặc khi phản ứng với kim loại và phi kim luôn luôn cho thoát ra nitơ đioxit :

$$Cu + 4HNO_3 \text{ (đặc)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

$$P + 5HNO_3 \text{ (đặc)} = HPO_3 + 5NO_2 + 2H_2O.$$

Khi axit nitric loãng tác dụng với phi kim, trong đa số trường hợp nitơ bị khử đến trạng thái hóa trị hai, tạo thành nitơ monooxit.

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO.$$

Tất cả các kim loại, trừ vàng, platin và một số kim loại họ platin (iriđi, rođi, ruteni), tan trong axit nitric đặc, nóng, một

số kim loại như sắt, crom bị thụ động và không tan trong axit nitric đặc nguội.

Hỗn hợp gồm một thể tích axit nitric đặc (63%) và ba thể tích axit clohiđric đặc được gọi là *cường thủy*. Vàng và platin hòa tan được trong chúng :

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O,$$

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O.$$

Tác dụng của nước cường thủy ở chỗ axit nitric oxi hóa axit clohiđric tạo ra clo tự do và nitrozilclorua :

$$HNO_3 + 3HCl = Cl_2 + NOCl + 2H_2O.$$

Nitrozilclorua không bền, bị phân hủy thành nitơ monooxit và clo nguyên tử, clo nguyên tử có khả năng phản ứng rất cao :

$$NOCl = NO + Cl.$$

Khi bị hòa tan, kim loại tạo thành phức chất với các ion clorua.

Điều chế. Trong công nghiệp axit nitric được sản xuất bằng ba phương pháp chính.

Dùng axit sunfuric đẩy axit nitric ra khỏi muối của nó : $NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$. Trước khi xuất hiện phương pháp tổng hợp amoniac, thì phương pháp này là phương pháp duy nhất. Ngày nay trong công nghiệp ít dùng phương pháp này. Thường nó được dùng trong phòng thí nghiệm để điều chế axit nitric bốc khói. Lượng axit sunfuric được lấy tính theo sự tạo thành natri hiđrosunfat, khi đó phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn và lượng axit nitric bị hao phí không đáng kể. Hơi axit nitric thoát ra được dẫn vào bình làm lạnh và ngưng tụ ở đó.

Phương pháp hồ quang. Khi thổi dòng không khí qua ngọn lửa hồ quang điện có nhiệt độ 3000 - 3500°C, thì một phần nitơ trong không khí phản ứng với oxi tạo thành nitơ monooxit, sau đó làm lạnh, nó bị oxi hóa thành nitơ đioxit (ở nhiệt độ

cao nitơ monooxit không tác dụng với oxi). Nitơ đioxit được tạo thành đem hòa tan vào nước sẽ thu được axit nitric và nitơ monooxit. Nếu hấp thụ nitơ đioxit có dư oxi bằng nước, thì thực tế tất cả nitơ đioxit sẽ chuyển thành axit nitric :

$$N_2 + O_2 = 2NO,$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Phương pháp này tiêu tốn nhiều điện năng và ít khi được dùng.

Phương pháp amôniac. Khi oxi hóa amôniac có platin làm xúc tác, thì tạo thành nitơ monooxit. Ra khỏi thiết bị tiếp xúc các khí nitro được làm lạnh, khi đó nitơ đioxit sẽ được tạo thành và được hấp thụ bằng nước.

Bằng cách này dung dịch thu được chỉ chứa 60 - 62% axit nitric. Để điều chế axit nitric bốc khói, người ta cho bay hơi dung dịch thu được khi có mặt axit sunfuric (chưng cất dung dịch axit nitric 63% khi vắng mặt axit sunfuric), hoặc hòa tan nitơ đioxit lỏng (hay đime N_2O_4) trong nước vào các dung dịch axit nitric đó dưới áp suất, khi lấy thật dư oxi :

$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Axit nitric được dùng rộng rãi trong công nghiệp để sản xuất thuốc nhuộm, chất nổ, phân đạm và muối nitrat. Ngoài ra, nó còn được dùng để hòa tan kim loại (đồng, chì, bạc), là những kim loại không hòa tan được trong các axit khác.

Tất cả các muối của axit nitric (gọi là *nitrat*) đều dễ tan trong nước. Nitrat của kali, natri, amôni và canxi đều được gọi là diêm tiêu. Muối của axit nitric kém bền ở nhiệt độ cao. Ví dụ, nếu muối của axit clohiđric không bị phân hủy khi nóng chảy, thì muối của axit nitric bị phân hủy ở nhiệt độ gần nhiệt độ nóng chảy của nó. Sản phẩm phân hủy có thể khác nhau, tùy theo hoạt tính của kim loại có trong thành phần muối.

Chẳng hạn nitrat của kim loại kiềm và kiềm thổ chuyển thành nitrit, còn muối của kim loại nặng khi phân hủy tạo thành nitơ đioxit, oxi và oxit kim loại hay kim loại tự do :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2,$$

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2,$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2.$$

Những muối của axit nitric được dùng rộng rãi là amôni nitrat (diêm tiêu amôni), kali nitrat (diêm tiêu kali), natri nitrat (diêm tiêu natri) và canxi nitrat (diêm tiêu canxi).

Diêm tiêu amôni NH_4NO_3 được dùng làm phân bón, để sản xuất chất nổ *amônan* và *amônit* (amônan là hỗn hợp diêm tiêu amôni với các chất nổ và chất không nổ khác nhau).

Diêm tiêu kali KNO_3 được dùng để sản xuất thuốc súng đen và làm phân bón.

Diêm tiêu natri $NaNO_3$ được dùng để sản xuất axit nitric bốc khói và natri nitrit.

Diêm tiêu canxi $Ca(NO_3)_2$ được dùng làm phân bón.

Sự tuần hoàn của nitơ trong tự nhiên. Nitơ cần thiết đối với hoạt động sống của cây xanh. Không có nitơ cây xanh không phát triển được. Cây xanh đồng hóa chủ yếu nitơ liên kết dưới dạng muối amôni hay nitrat. Nitrat bị đồng hóa dễ dàng và nhanh hơn muối amôni. Khi thối rữa, một phần nitơ liên kết sẽ thoát ra ở dạng amôniac, còn một phần thoát ra ở trạng thái tự do. Khi đốt cháy gỗ hoặc rơm rạ nitơ cũng thoát ra ở trạng thái tự do. Mỗi hecta ngô hàng năm lấy từ đất khoảng 80 *kg* nitơ liên kết. Quá trình liên tục này có thể dẫn đến đói nitơ, cây cối sẽ khó sống. Nhưng có nhiều hiện tượng tự nhiên cho phép đất bù lại lượng nitơ bị mất : khi có sấm sét, do sự phóng điện nên một phần nitơ sẽ chuyển thành axit nitric và thấm vào đất ; một phần nitơ của không khí sẽ chuyển thành nitơ liên kết nhờ hoạt động sống của các vi khuẩn cố định đạm sống ở rễ các cây họ đậu.

Để tăng năng suất mùa màng, sự bù đắp đó vẫn không thể đủ được. Vì vậy người ta phải bón vào đất những hợp chất của nitơ dưới dạng phân bón hữu cơ và phân đạm vô cơ : than bùn, phân chuồng, amôni sunfat $(NH_4)_2SO_4$, diêm tiêu kali, canxi, amôni và amôfôt (amôni đihiđrophotphat và hiđrophotphat).

§77. PHOTPHO

Photpho được nhà hóa học Đức H.Brandơ tìm thấy và tách ra năm 1669.

Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên photpho chỉ có ở dạng hợp chất. Quặng chủ yếu của photpho là *photphorit* $Ca_3(PO_4)_2$ và *apatit* $3Ca_3(PO_4)_2.\ CaF_2$ (hay $Ca_5F(PO_4)_3$). Ngoài ra, photpho còn có trong thành phần của các chất anbumin, trong xương và răng.

Tính chất lí học

Photpho tồn tại ở 3 dạng thù hình chính :

Photpho trắng. Photpho trắng là chất tinh thể có khối lượng riêng 1,82 g/cm^3, nóng chảy ở 44,1°C và sôi ở 275°C. Nó phát quang trong bóng tối, rất độc. Photpho trắng không tan trong nước, nhưng tan tốt trong cacbon đisunfua, benzen và ete. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời nó chuyển dần thành photpho đỏ. Quá trình này tăng rất nhanh ở nhiệt độ 280 - 340°C. Trong không khí photpho trắng tự bốc cháy, nên nó được bảo quản trong nước.

Photpho đỏ. Photpho đỏ là chất bột có khối lượng riêng 2,2 g/cm^3, không độc, không phát quang trong bóng tối, bốc cháy ở nhiệt độ trên 260°C, không tan trong cacbon đisunfua. Photpho trắng sẽ ngưng tụ khi chưng cất photpho đỏ.

Photpho đen. Photpho đen được tạo thành khi đun nóng photpho đỏ ở nhiệt độ 220°C, dưới áp suất 10 - 12 nghìn *atm*. Nó là chất rắn có khối lượng riêng 2,7 g/cm^3, dẫn điện và giống grafit. Photpho đen bốc cháy ở nhiệt độ trên 490°C. Nó cũng chuyển dần thành photpho đỏ.

Tính chất hóa học

Ở tất cả các dạng thù hình, photpho là phi kim tương đối hoạt động. Photpho trắng hoạt động mạnh nhất, rồi đến photpho đỏ và yếu nhất là photpho đen.

Photpho dễ dàng phản ứng với oxi và clo. Khi dư oxi hay clo, thì tạo thành hợp chất photpho (V) và khi thiếu thì tạo thành hợp chất photpho (III) :

$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$ (photpho (III), oxit),

$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$ (photpho triclorua),

$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ (photpho (V) oxit),

$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$ (photpho pentaclorua).

Các hợp chất PCl_5 và PCl_3 là *cloanhidrit của axit photphoric và axit photphorơ. Cloanhidrit là hợp chất khi tác dụng với nước thì tạo thành hai axit, một trong các axit đó là axit clohidric :*

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl,$$

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl.$$

Người ta đã biết được cloanhidrit của nhiều axit : sunfuric (SO_2Cl_2 - *sunfuril clorua*), sunfurơ ($SOCl_2$ - *thionilclorua*), nitric (NO_2Cl - *nitrilclorua*) và nitrơ (NOCl - *nitrozilclorua*).

Khi đun nóng, photpho tác dụng với kim loại, tạo thành photphua có tính chất giống nitrua :

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2.$$

Photphua tác dụng với nước và axit, tạo thành hợp chất hiđro của photpho – *photphin* :

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3.$$

Photphin còn có thể được điều chế bằng cách đun nóng photpho trong khí quyển hiđro đến nhiệt độ 300°C :

$$2P + 3H_2 = 2PH_3.$$

Nó tự bốc cháy trong không khí :

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O.$$

Photpho tác dụng với lưu huỳnh khi đun nóng. Phản ứng này phát nhiệt mạnh, chỉ cần đốt nóng để khơi mào. Sự tạo thành photpho trisunfua hay photpho pentasunfua tùy thuộc vào lượng lưu huỳnh tham gia phản ứng :

$$2P + 3S = P_2S_3,$$

$$2P + 5S = P_2S_5.$$

Các hợp chất photpho sunfua được sử dụng để điều chế các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh.

Điều chế

Trong công nghiệp, photpho được điều chế bằng phương pháp nhiệt điện. Muốn vậy người ta dùng than cốc khử hỗn hợp canxi photphat với cát ở 1200°C :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO.$$

Cát cho vào để làm giảm nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp phản ứng. Hơi photpho thoát ra từ lò phản ứng được dẫn vào bình thu đựng nước lạnh.

Ứng dụng

Photpho đỏ được dùng để sản xuất diêm. Nó có trong thành phần của bột nhão phết lên hai thành vỏ bao diêm.

Thành phần của thuốc đầu que diêm gồm các chất cháy trộn với muối bectôlê và các chất xúc tác (MnO_2, Fe_2O_3 v.v...). Hỗn hợp này được kết dính với nhau bằng keo và được dính lên đầu que diêm. Khi cọ sát vào bề mặt phết hồ photpho, thì que diêm bốc cháy một cách dễ dàng.

Photpho dùng để sản xuất bom, đạn khói và bom đạn cháy để điều chế các chất hữu cơ chứa photpho và chất độc hóa học. Lượng lớn photpho được dùng để sản xuất axit photphoric.

Anhiđrit photphorơ và axit photphorơ

Anhiđrit photphorơ P_2O_3 là chất tinh thể trắng, nóng chảy ở 23,8°C và sôi ở 173,7°C. Anhiđrit photphorơ được tạo thành khi oxi hóa chậm hay đốt photpho trong môi trường thiếu oxi. Nó tác dụng chậm với nước tạo thành axit *photphorơ* H_3PO_3. Anhiđrit photphorơ có tính chất của oxit axit. *Axit photphorơ* là chất tinh thể không màu, dễ bị chảy rữa trong không khí. Nó nóng chảy ở 74°C. Không thể đun axit photphorơ đến sôi, vì nó phân hủy thành axit photphoric và photphin :

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

Khi cho photpho triclorua tác dụng với nước, thì dễ dàng thu được axit photphorơ :

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Trong phân tử axit photphorơ chỉ có hai nguyên tử hiđro có thể thay thế được bằng kim loại :

$$2NaOH + H_3PO_3 = Na_2HPO_3 + 2H_2O.$$

Ngoài những tính chất chung của axit và anhiđrit ra, axit photphorơ và anhiđrit photphorơ còn có tính khử. Khi cho axit photphorơ tác dụng với bạc nitrat, thì bạc tự do sẽ thoát ra :

$$AgNO_3 + 2H_3PO_3 = Ag + 2H_3PO_4 + NO.$$

Anhiđrit photphoric và axit photphoric

Anhiđrit photphoric P_2O_5 là chất bột màu trắng, nóng chảy ở 565,6°C. Nó hút ẩm rất mạnh, vì vậy dùng để làm khô các chất khí và chất lỏng. Nó có thể lấy nước nằm ngay trong thành phần của các hợp chất hóa học. Anhiđrit photphoric có tất cả những tính chất của oxit axit. Khác với anhiđrit nitric, nó rất bền và không thể hiện tính oxi hóa. Anhiđrit photphoric được tạo thành khi đốt cháy photpho trong không khí hay trong oxi.

Anhiđrit photphoric được dùng để sản xuất axit photphoric.

Anhiđrit photphoric tác dụng với nước tạo thành ba axit : *metaphotphoric* HPO_3, *pirôphotphoric* $H_4P_2O_7$ *và orthophotphoric* H_3PO_4.

Axit metaphotphoric khan là khối có dạng thủy tinh, dễ tan trong nước. Nó rất độc, được điều chế khi cho anhiđrit photphoric tác dụng với nước lạnh. Các muối của nó được dùng để làm mềm nước.

Axit pirôphotphoric được tạo thành khi khử một phần nước của axit orthophotphoric :

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Về phía mình axit orthophotphoric lại có thể được điều chế từ anhiđrit photphoric và nước.

Axit orthophotphoric, hay gọi tắt là axit photphoric H_3PO_4, là những tinh thể trong suốt, nóng chảy ở 42,3°C. Axit photphoric thương mại là dung dịch 85% trong nước, dạng xirô. Axit photphoric tan trong nước theo tỉ lệ bất kì.

Axit photphoric là axit có độ mạnh trung bình. Nó có tất cả những tính chất của axit. Là triaxit, nó tạo thành ba dạng muối : *đihiđrophotphat* (NaH_2PO_4), *hiđrophotphat* (Na_2HPO_4) và *photphat*. Đihiđrophotphat của đa số kim loại dễ tan trong

nước. Trong số các hiđrophotphat chỉ có muối hiđrophotphat của kim loại kiềm và amôni tan được. Hiđrophotphat của các kim loại khác tan được trong axit hữu cơ. Photphat của kim loại kiềm tan trong nước, còn photphat của những kim loại khác chỉ tan trong axit vô cơ mạnh.

Axit photphoric không độc. Khác với axit nitric, nó không có tính oxi hóa.

Trong công nghiệp, axit photphoric được điều chế bằng phương pháp *thủy luyện* và *nhiệt luyện*. Khi điều chế axit photphoric bằng phương pháp thủy luyện, photphorit hay apatit được chế hóa bằng axit sunfuric :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4,$$

$$3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2 + 10H_2SO_4 = 10CaSO_4 + 6H_3PO_4 + 2HF.$$

Axit điều chế bằng phương pháp này có chất lượng thấp, vì tất cả các tạp chất trong quặng tạo được sunfat hoặc photphat tan đều chuyển vào dung dịch axit photphoric. Axit này chỉ dùng để sản xuất phân lân đậm đặc. Canxi sunfat dưới tên gọi *thạch cao photpho* được dùng trong công nghiệp xây dựng.

Khi điều chế axit photphoric bằng *phương pháp nhiệt luyện*, đầu tiên người ta điều chế photpho (như đã mô tả trên), sau đó đốt cháy photpho để thu anhiđrit photphoric, rồi hòa tan anhiđrit photphoric trong nước để điều chế axit photphoric.

Trong phòng thí nghiệm axit photphoric được điều chế bằng cách dùng axit nitric oxi hóa photpho :

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O.$$

Lượng khá lớn axit photphoric được dùng để sản xuất phân lân.

Phân lân

Photpho có trong thành phần của anbumin, vì vậy nó được cây xanh hút từ đất. Sự tiêu hao photpho trong đất không được bù lại bằng con đường tự nhiên. Do vậy, để đảm bảo mùa màng bội thu phải thường xuyên bón các hợp chất photpho cho đất.

Cuối thế kỉ trước người ta đã biết dùng phân vô cơ có chứa photpho ở dạng liên kết để bón cho đất.

Phân lân chiếm gần một nửa lượng phân bón vô cơ sản xuất ở Liên Xô.

Nguyên liệu để sản xuất phân lân là photphorit, apatit, xỉ khi chế biến gang chứa photpho và xương. Những loại phân lân chính là : supephotphat đơn, supephotphat kép, prexipitat, bột photphorit, bột xương, xỉ lò và amôphôt.

Supephotphat đơn được điều chế bằng cách cho axit sunfuric tác dụng với photphorit hay apatit :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2,$$

$$3Ca_3(PO_4)_2.\ CaF_2 + 7H_2SO_4 = 7CaSO_4 + 3Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF.$$

Hỗn hợp photphorit hay apatit với axit sunfuric được nạp vào buồng phản ứng, kết quả thu được khối supephotphat, sau đó lấy ra, nghiền nhỏ, và bảo quản trong kho, ở đây phản ứng vẫn tiếp tục xảy ra sau 10 - 20 ngày. Phần có ích của supephotphat đơn là canxi đihiđrophotphat $Ca(H_2PO_4)_2$. Nó tan được trong nước, vì vậy có thể dùng supephotphat bón cho những loại đất khác nhau. Canxi sunfat là phần không có ích, làm mặn đất.

Supephotphat kép được điều chế bằng cách cho axit photphoric tác dụng với photphorit hay apatit :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2,$$

$$3Ca_3(PO_4)_2.\ CaF_2 + 14H_3PO_4 = 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF.$$

Khi sản xuất supephotphat kép bằng phương pháp thủy luyện, đầu tiên phải điều chế axit photphoric, sau đó điều chế supephotphat kép. Supephotphat kép có giá trị hơn supephotphat đơn rất nhiều, vì trong thành phần không có canxi sunfat.

Prexipitat được điều chế bằng cách cho axit photphoric tác dụng với vôi tôi $Ca(OH)_2$ hay đá vôi :

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 . H_2O + H_2O,$$
$$CaCO_3 + H_3PO_4 = CaHPO_4 . H_2O + CO_2.$$

Prexipitat không tan trong nước, vì vậy có thể dùng nó để bón cho đất chua (đất pôtzôn hay đất trũng).

Bột photphorit được điều chế bằng cách nghiền photphorit. Apatit không được dùng vào mục đích này, vì nó chứa canxi florua, mà tất cả các florua đều rất độc đối với cây xanh. Bột photphorit không tan trong nước, vì vậy chỉ dùng nó để bón cho đất chua hay trộn lẫn với những phân có tính axit như $(NH_4)_2SO_4$.

Bột xương thu được khi chế hóa xương động vật. Nó có tác dụng đối với đất giống như bột photphorit.

Xỉ lò được tạo thành trong lò Mac-tanh khi luyện gang từ quặng sắt có chứa photpho. Nó chứa photpho dưới dạng giống như prexipitat.

Amôphôt được điều chế khi làm bão hòa axit photphoric bằng amôniac. Ở đây tạo thành amôniđihiđro photphat và amôni hiđrophotphat $NH_4H_2PO_4$ và $(NH_4)_2HPO_4$.

Phân phối hợp. Để cây xanh phát triển được, trong đất phải có những hợp chất của nitơ, photpho, kali. Một số muối (ví dụ, muối canxi) có tác dụng cải tạo cơ cấu của đất và cũng có tác dụng làm tăng năng suất mùa màng. Một số muối, ví dụ NaCl không những không có tác dụng làm thay đổi cơ cấu của đất, mà ngược lại còn làm nó xấu đi. Để không làm tăng lượng muối trong đất và giảm bớt công bón phân, thường người ta dùng phân phối hợp. Amôphôt (chứa nitơ và photpho), kali photphat (photpho, kali), kali nitrat (nitơ và kali), nitrôphôt hay azôphôt (nitơ, photpho và kali) là những phân phối hợp thường dùng. Một số phân có chứa lượng nhỏ các nguyên tố như kẽm, mangan, đồng, molipđen, được gọi là *phân vi lượng*. Phân vi lượng được bón từ vài gam đến vài kilôgam trên một hecta.

Sự sản xuất tất cả các phân vô cơ được thực hiện trong công nghiệp phân khoáng. Do sự đòi hỏi ngày càng tăng của nông nghiệp, nên việc sản xuất phân khoáng không ngừng tăng lên.

CHƯƠNG X

NHÓM BỐN CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I.MENĐELLEEP

§78. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IV

Nhóm bốn gồm các nguyên tố : cacbon, silic, phân nhóm gecmani (phân nhóm chính) và phân nhóm titan (phân nhóm phụ). Gecmani, thiếc, chì thuộc phân nhóm gecmani, còn titan, ziriconi và hafni thuộc phân nhóm titan.

Các nguyên tố thuộc phân nhóm gecmani có tính chất khác hai nguyên tố đầu của nhóm IV là cacbon và silic. Nếu cacbon và silic là những phi kim điển hình, thì ở phân nhóm gecmani tính chất kim loại tăng dần từ gecmani đến chì.

Gecmani được nhà hóa học Đức Vincơle tìm ra năm 1886. Trong một thời gian dài nó không có ứng dụng trong thực tế, nhưng ngày nay nó là một trong những chất bán dẫn chủ yếu. Độ dẫn điện của gecmani phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ và độ tinh khiết của nó. Chỉ có thể dùng gecmani có lẫn không quá 10^{-6}% tạp chất để làm chất bán dẫn.

Thiếc và chì được dùng rộng rãi trong công nghiệp.

Theo chiều tăng khối lượng nguyên tử của các nguyên tố ở phân nhóm chính nhóm bốn, tính bền của các hợp chất có số oxi hóa +4 giảm, và tính bền của các hợp chất có số oxi hóa +2 tăng. Trong phân nhóm phụ quy luật đó ngược lại : nếu titan tạo thành hợp chất có mức oxi hóa thấp hơn bốn, thì ziriconi và hafni không tạo thành hợp chất như vậy. Trong cả hai phân nhóm theo chiều tăng khối lượng nguyên tử tính bazơ tăng và tính axit giảm.

Titan được Đ.Mắc Gregôrơ tìm ra năm 1791. Lượng chủ yếu titan được dùng trong luyện kim để sản xuất thép. Titan làm tăng tính bền của tính chịu rèn của thép, cũng như làm tăng tính bền của hợp kim đồng. Titan càng ngày càng được công nhận là chất thay thế cho thép. Trước đây người ta cho rằng titan dòn. Về sau người ta biết được rằng tính dòn của nó được gây ra bởi những lượng nhỏ tạp chất oxit và nitrua titan được tạo thành khi nấu chảy titan trong không khí. Khi được nấu chảy lại trong chân không, titan đàn hồi rất tốt và về độ bền có thể cạnh tranh được với một số loại thép. Do nhẹ hơn thép khoảng một lần rưỡi và lại có màng oxi bảo vệ, nên titan có thể cạnh tranh được với thép trong những ngành công nghiệp như ngành chế tạo máy bay, tàu thủy và động cơ. Titan đioxit được sử dụng trong việc sản xuất chất màu vô cơ (bột titan trắng), cũng như để chế tạo men trong công nghiệp gốm sứ. Thủy tinh được phủ một lớp mỏng titan sẽ có hệ số khúc xạ ánh sáng cao. Trong thực hành phòng thí nghiệm các muối titan hóa trị ba được dùng làm chất khử.

Ziriconi được Beczêliuyt điều chế lần đầu tiên năm 1824 (Ziriconi đioxit được Claprôt tìm ra năm 1787). Thêm ziriconi vào thép sẽ làm tăng độ cứng và độ dẻo của thép, làm cho thép trở nên bền hơn đối với tác dụng của nước biển. Ziriconi đioxit có nhiệt độ nóng chảy rất cao và bền đối với môi trường xâm thực ở nhiệt độ cao. Vì vậy nó được dùng để sản xuất gạch chịu lửa. Ziriconi cacbua rất cứng, được dùng để cắt thủy tinh và để chế tạo bột mài. Ziriconi kim loại được dùng làm vật liệu xây dựng trong kĩ thuật hạt nhân.

Hafni được Hêvêsi và Côxterơ tìm ra năm 1922. Nó luôn luôn đi kèm với ziriconi và rất khó tách nó ra khỏi ziriconi. Cho đến nay ứng dụng của hafni vẫn còn bị hạn chế. Nó được sử dụng trong phép chụp phổ bằng tia X, để chế tạo kính viễn vọng.

§79. CACBON

Cacbon thuộc số những nguyên tố mà loài người đã biết từ thời cổ xưa.

Trạng thái tự nhiên

Cacbon trong thiên nhiên tồn tại ở dạng tự do và dạng hợp chất. Ở dạng tự do, cacbon tinh thể có hai dạng thù hình : kim cương và than chì(*). Kim cương rất ít khi gặp ở dạng tinh thể riêng biệt. Than chì tạo thành những mỏ lớn. Ở trạng thái liên kết cacbon nằm trong các cacbonat, mà những khoáng chất chủ yếu của chúng là *canxit, đá vôi, đá phấn, đá hoa* (tất cả đều chứa $CaCO_3$), *magiezit* $MgCO_3$, *đôlômit* $CaCO_3$, $MgCO_3$, *spat sắt* hay *xiderit* $FeCO_3$ và *malachit* $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$. Ngoài ra, cacbon là thành phần chính của than đá và các loại than khác, dầu mỏ, khí đốt thiên nhiên và của tất cả các cơ thể động vật.

Tính chất lí học

Các dạng thù hình của cacbon có tính chất khác hẳn nhau.

Kim cương. Kim cương là chất trong suốt, rắn nhất trong tất cả các chất tự nhiên. Nó được dùng làm mẫu chuẩn đo độ

(*) Khi phân hủy nhiệt các hợp chất hữu cơ có thể thu được những dạng khác nhau của than đen. Trước đây than đen được coi là chất vô định hình, nhưng ngày nay người ta đã khẳng định nó có mạng tinh thể giống than chì. Gần đây bằng phương pháp nhân tạo người ta đã điều chế được dạng thù hình thứ ba của cacbon là *cacbin*, phân tử của nó có cấu tạo thẳng.

rắn, độ rắn của nó bằng 10 theo hệ thập phân. Kim cương rắn như vậy là do mạng lưới tinh thể của nó có cấu trúc đặc biệt. Khi nung nóng không có không khí, kim cương chuyển thành than chì. Hiện nay bằng phương pháp nhân tạo người ta đã điều chế được kim cương từ than chì (nung than chì ở 3000°C và áp suất 70 - 100 nghìn atmôtphe trong thời gian dài). Kim cương tổng hợp được dùng rộng rãi trong kĩ thuật. Kim cương dẫn nhiệt rất kém và không dẫn điện.

Than chì. Than chì là chất mầu xám thẫm có ánh kim. Nó có cấu trúc lớp, nên tương đối mềm (dùng làm ruột bút chì). Than chì dẫn điện tốt (nhưng kém kim loại), rất khó nóng chảy.

Than đen (than vô định hình). Than đen là chất xốp màu đen. Mồ hóng, than cốc, than gỗ là những than đen điển hình. Chúng không ở dạng tinh khiết, mà thường chứa các tạp chất khác nhau.

Tính chất hóa học

Than đen là chất hoạt động mạnh nhất, sau đó đến than chì và kim cương. Ở nhiệt độ thường cacbon khá trơ, nhưng khi đốt nóng nó phản ứng được với nhiều chất : oxi, lưu huỳnh, oxit của các kim loại và phi kim. Khi cacbon tác dụng với oxi thì tạo thành *cacbon monooxit* và *cacbon dioxit*, đồng thời thoát ra lượng nhiệt lớn :

$$C + O_2 = CO_2.$$

Cacbon monooxit thường được tạo thành khi cho cacbon đioxit (khí cacbonic) đi qua cacbon nung nóng :

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Phản ứng này thoát ra nhiệt lượng là 41 *kcal* (171,5*kJ*)

Cacbon là chất khử mạnh : khi lấy oxi của nhiều oxit, nó khử các chất đến trạng thái tự do :

$$ZnO + C = Zn + CO,$$

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO.$$

Cacbon tác dụng với kim loại tạo thành *cacbua* :

$$4Al + 3C = Al_4C_3.$$

$$Ca + 2C = CaC_2.$$

Khi cho cacbua tác dụng với nước hay axit, thì hoặc metan hoặc axetilen sẽ thoát ra :

$$Al_4C_3 + 12HCl = 4AlCl_3 + 3CH_4,$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Một số cacbua có thành phần không tuân theo quy luật chung về hóa trị, ví dụ Fe_3C. Cacbua kim loại cũng được tạo thành khi cho cacbon phản ứng với oxit kim loại :

$$CaO + 3C = CaC_2 + 2CO.$$

Khi cho dư cacbon tác dụng với silic đioxit (cát hay thạch anh), thì ngoài silic còn tạo thành silic cacbua *(cacborundum)* rất cứng :

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO.$$

Cacbon không tương tác trực tiếp với halogen. Hợp chất của cacbon với halogen được tạo thành từ những hợp chất khác của nó, ví dụ từ hiđrocacbon

Điều chế

Trong thiên nhiên người ta gặp những mỏ than chì. Hiện nay đã bắt đầu sản xuất than chì từ than cốc. Muốn vậy người ta cho dòng điện xoay chiều có cường độ lớn đi qua than cốc hạt, có trộn hắc ín và cát. Trong ngọn lửa hồ quang điện sau 24 - 26 giờ than sẽ chuyển thành than chì. Than chì được điều chế bằng phương pháp này có chất lượng và tinh khiết hơn than chì tự nhiên.

Mồ hóng thu được khi nhiệt phân hiđrocacbon :

$$CH_4 = C + 2H_2.$$

Ứng dụng

Kim cương được dùng để chế tạo mũi khoan, để cắt thủy tinh, kéo thành sợi dây mảnh và để chế tạo bột mài đặc biệt. Những tinh thể trong suốt đã mài nhẵn được gọi là *ngọc*, đó là thứ đá quý.

Than chì được dùng rộng rãi trong kĩ thuật điện để chế tạo điện cực thay cho platin trong nhiều thiết bị điện. Ngoài ra, than chì còn được dùng chế tạo chén nung để nấu chảy kim loại, để chế chất bôi trơn chịu nhiệt và đặc biệt để làm bút chì.

Mồ hóng được dùng làm chất độn khi lưu hóa sao cu, cũng như để sản xuất mực in, mực tàu và xi đánh giầy. Than đá, than cốc và than gỗ được dùng làm chất khử trong quá trình luyện kim. Than gỗ được dùng để chế tạo thuốc súng đen và làm chất hấp phụ.

Sự hấp phụ

Một số chất có khả năng hút những phân tử của các chất khác từ những chất khí, hơi, dung dịch và giữ chúng lại trên bề mặt của mình. Sự hút các chất khí, hơi và chất tan bởi bề mặt của chất khác được gọi là sự *hấp phụ*. Chất có khả năng hút các chất khác được gọi là *chất hấp phụ*.

Quá trình hấp phụ xẩy ra càng mạnh, khi bề mặt của chất hấp phụ càng lớn. Để làm tăng bề mặt của chất hấp phụ, cần phải nghiền nhỏ hoặc làm cho nó trở nên xốp. Than gỗ là một trong những chất hấp phụ tốt nhất. Nó hấp phụ tốt các chất khí, hơi và chất tan. Nếu đun sôi thuốc mầu với than gỗ, sau đó lọc, thì nước lọc không có màu (tất cả chất mầu đã bị than hấp phụ). Than gỗ có khả năng hấp phụ cao, vì nó có độ xốp lớn và do đó có bề mặt hấp phụ lớn.

Có thể làm tăng khả năng hấp phụ của than bằng cách dùng hơi nước quá nhiệt đuổi tất cả các chất bẩn ra khỏi những lỗ xốp để làm tăng bề mặt chung của than. Than như vậy được

gọi là *than hoạt tính*. Than hoạt tính được dùng để loại rượu tạp trong rượu, khử chất mầu trong xirô đường, để thu hơi xăng từ khí tự nhiên, cũng như để loại chất độc khỏi không khí (được dùng trong mặt nạ chống độc, do Zelinxki phát minh ra trong thời kì chiến tranh thế giới lần thứ nhất năm 1917 - 1918). Than hoạt tính ở dạng viên nhỏ được dùng để đuổi chất độc ra khỏi cơ thể khi bị ngộ độc và bị bệnh đau dạ dày. Nó còn được dùng làm chất xúc tác.

Silicagel (axit silicic được khử nước một phần) và các chất nhựa tổng hợp cũng là những chất hấp phụ tốt.

Cacbon monooxit CO

Khi đốt cháy không hoàn toàn cacbon hay các chất có cacbon, thì tạo thành cacbon monooxit hay khí ga. Cacbon monooxit là chất khí độc không màu, không mùi. Nó hóa lỏng ở $-192^{o}C$ và hóa rắn ở $-205^{o}C$. Cacbon monooxit tan rất ít trong nước. Cacbon monooxit độc là do nó tác dụng không thuận nghịch với chất hêmôglobin của máu, làm cho chất này mất khả năng vận chuyển oxi từ phổi đến các tế bào.

Về tính chất hóa học, cacbon monooxit là chất khử. Nó cháy mạnh, tỏa ra lượng nhiệt lớn :

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

Cacbon monooxit có thể lấy oxi của các oxit kim loại, tính chất này được dùng trong quá trình luyện kim :

$$FeO + CO = Fe + CO_2.$$

Khi có than hoạt tính làm xúc tác, cacbon monooxit kết hợp được với clo tạo thành photgen, chất này được dùng làm chất độc chiến tranh :

$$CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Ở nhiệt độ cao ($400^{o}C$) và áp suất (300 *atm*) cacbon monooxit phản ứng với hiđro, tạo thành *rượu metylic* :

$$CO + H_2 \rightarrow CH_3OH.$$

Khi nhiệt độ tăng, cacbon monooxit tác dụng với kiềm tạo thành muối focmiat, ví dụ :

$$CO + NaOH \rightarrow HCOONa.$$

Cacbon monooxit tác dụng với amoniac tạo thành chất rất độc, đó là *axit* xian hiđric :

$$CO + NH_3 = HCN + H_2O.$$

Trong phòng thí nghiệm cacbon monooxit có thể được điều chế bằng cách cho axit sunfuric đặc tác dụng với axit focmic hay axit oxalic khi đun nóng :

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4\,Đ} CO + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4\,Đ} CO_2 + CO + H_2O.$$

Axit sunfuric đóng vai trò chất hút nước. Trong công nghiệp cacbon monooxit được điều chế bằng cách khí hóa nhiên liệu rắn.

Cacbon monooxit có ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Nó có trong thành phần của nhiên liệu khí nhân tạo và được dùng trong tổng hợp hữu cơ.

Khí cacbonic và axit cacbonic

Khí cacbonic, hay cacbon đioxit, CO_2, là chất khí không màu. Nó nặng hơn không khí 1,5 lần, vì vậy có thể rót nó từ bình này sang bình kia. Nó bị cháy ở nhiệt độ thường và áp suất 69 *atm*. Nếu đổ nhanh cacbon đioxit lỏng khỏi bình, thì phần lớn nó bay hơi, và vì khí bay hơi nó tiêu thụ một lượng nhiệt lớn, nên một phần khí cacbonic sẽ hóa rắn, chuyển thành chất ở dạng tuyết – nước đá khô.

CO_2 không duy trì sự cháy và sự hô hấp. Que đóm đang cháy sẽ bị tắt trong CO_2. Người và động vật sẽ bị tắt thở trong

bầu không khí có nồng độ CO_2 lớn (khí nồng độ CO_2 trong không khí bằng 3% thì người sẽ thở dốc, khi bằng 10% thì bất tỉnh nhân sự và khi bằng 20% thì bị tê liệt tức khác). Một số chất tạo được liên kết bền với oxi hơn với cacbon (ví dụ, magiê) sẽ có thể cháy trong CO_2 :

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C.$$

Khí cacbonic là anhiđrit của axit cacbonic và có tất cả những tính chất của oxit axit.

Trong phòng thí nghiệm khí cacbonic được điều chế bằng cách cho $CaCO_3$ tác dụng với axit clohiđric :

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Phản ứng này được tiến hành trong bình kíp. Axit sunfuric không dùng được cho mục đích này.

Phương pháp công nghiệp điều chế khí cacbonic là phân hủy nhiệt đá vôi hoặc đá phấn, đôi khi phân hủy nhiệt quặng magiezit hay đôlômit :

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Lượng lớn khí cacbonic được điều chế khi đốt cháy than, than bùn, gỗ, các sản phẩm dầu mỏ v.v...

CO_2 có tầm quan trọng rất lớn đối với cây xanh. Cây xanh hấp thụ khí cacbonic, dưới tác dụng của các chất xúc tác tự nhiên và ánh sáng mặt trời, CO_2 phản ứng với nước tạo thành fomanđehit và sau đó là polisaccarit *(quang hợp)* :

$$CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2,$$

$$6nCH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O.$$

Khí cacbonic được dùng rộng rãi trong công nghiệp để điều chế xôđa, để tổng hợp các axit hữu cơ, để sản xuất nước giải khát. Nước đá khô được dùng để làm lạnh. Khí quyển cacbonic dùng bảo quản thực phẩm.

Khi hòa tan khí cacbonic trong nước, thì tạo thành axit cacbonic :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3.$$

Axit cacbonic là axit rất yếu và kém bền. Nó chỉ tồn tại trong dung dịch loãng. Khi đun nóng nó bị phân hủy một phần và khi đun sôi thì phân hủy hoàn toàn. Axit cacbonic là điaxit, nên khi tác dụng với kiềm thì tạo thành muối axit và muối trung tính, có tên gọi tương ứng là *hiđrocacbonat và cacbonat :*

$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O,$$

$$H_2CO_3 + 2NaOH = Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

Axit cacbonic có thể được điều chế bằng cách cho khí cacbonic tan trong nước hay cho axit mạnh tác dụng với muối của nó :

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + \underset{\diagup \quad \diagdown}{H_2CO_3}.$$
$$CO_2 \quad H_2O$$

Trong tất cả các muối trung tính của axit cacbonic (cacbonat) chỉ có muối của kim loại kiềm, của amôni tan trong nước, còn muối axit (hiđrocacbonat) của nhiều kim loại đều tan tốt. Nếu cho khí cacbonic đi qua huyền phù nước chứa canxi cacbonat, thì kết tủa chuyển vào dung dịch do tạo thành muối axit :

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2.$$

Còn nếu đun sôi dung dịch canxi hiđrocacbonat thì tạo thành kết tủa canxi cacbonat ; nghĩa là phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

Natri cacbonat hay xôđa có giá trị công nghiệp rất lớn. Nó được dùng trong công nghiệp thủy tinh, giấy–xenlulozơ, dầu mỏ, xà phòng, dệt và các ngành công nghiệp khác, được dùng làm chất đầu để điều chế NaOH. Muối natri hiđrocacbonat được dùng trong công nghiệp thực phẩm và trong y học gọi là *xôđa uống.*

Phương pháp công nghiệp (phương pháp amôniac) điều chế xôđa bằng cách làm bão hòa dung dịch natri clorua đậm đặc bằng khí cacbonic và amôniac :

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O = NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl.$$

Natri hiđrocacbonat tan ít trong nước, nên kết tủa xuống. Nó được lọc ra và nung. Khi nung, natri hiđrocacbonat tạo thành natri cacbonat hay *xôđa nung* và quá trình này gọi là *sự nung khô*.

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Đồng thời các tạp chất amôni hiđrocacbonat và amôni clorua cũng bị phân hủy :

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + CO_2 + H_2O,$$
$$NH_4Cl = NH_3 + HCl.$$

Để điều chế xôđa uống tinh khiết người ta bão hòa dung dịch natri cacbonat đã tinh chế bằng khí cacbonic :

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3.$$

Cacbonat tự nhiên của canxi, magie và của các kim loại khác được dùng để điều chế khí cacbonic và oxit kim loại. Cacbonat của canxi và magie được dùng với lượng lớn trong công nghiệp silicat (sản xuất thủy tinh, xi măng, vôi, gạch và những vật liệu chịu lửa, vật liệu xây dựng khác) và dùng trong luyện kim (chất trợ dung để sản xuất xỉ có thành phần cần thiết).

Nhiên liệu rắn, lỏng và khí

Những chất mà khi đốt cháy tỏa ra một lượng nhiệt lớn thường được dùng làm nhiên liệu. Nhiên liệu thường là rắn, lỏng, và khí. Người ta còn phân biệt nhiên liệu thiên nhiên và nhiên liệu nhân tạo. Nhiên liệu thiên nhiên được dùng dưới dạng thiên nhiên của nó (củi, than bùn, than đá, than nâu, đá dầu, dầu mỏ và khí thiên nhiên v.v...). Khi chế hóa nhiên liệu thiên nhiên sẽ thu được nhiên liệu nhân tạo (than gỗ, than cốc, sản phẩm dầu mỏ như xăng, dầu hỏa, mazut ; khí thu được từ nhiên liệu rắn như khí lò, khí hơi nước v.v...).

Hiện nay dạng nhiên liệu được dùng chủ yếu là nhiên liệu rắn (than antraxit, than đá, than nâu, than gỗ, than bùn và đá phiến, dầu mỏ), nhiên liệu lỏng (dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ) và nhiên liệu khí (khí thiên nhiên, khí lò, khí hơi nước, khí hỗn hợp, khí lò cốc và khí lò cao).

Cacbon là thành phần chính của các dạng nhiên liệu kể trên. Ngoài cacbon ra, chúng còn chứa những chất cháy và chất không cháy. Khi chưng khô than đá thì thu được than cốc và nhựa than đá, đó là hỗn hợp rất phức tạp (từ nó có thể tách ra hơn 200 hợp chất khác nhau). Than, dầu mỏ và khí không những là những nhiên liệu quý nhất - nguồn năng lượng, mà còn là nguồn nguyên liệu quan trọng nhất đối với các xí nghiệp công nghiệp và xí nghiệp hóa chất.

Khi đốt cháy nhiên liệu rắn cần phải lấy dư oxi. Nếu thiếu oxi thì nhiên liệu sẽ cháy không hoàn toàn, lượng lớn nhiệt sẽ phải tiêu phí để đốt nóng lượng khí dư, do đó làm giảm hiệu ứng nhiệt. Khi đốt cháy nhiên liệu lỏng, nó được phun bằng máy phun để trộn đều với không khí. Sự cháy xẩy ra hoàn toàn, nhiệt mất đi rất ít, nhiệt độ của ngọn lửa cao hơn so với khí đốt nhiên liệu rắn.

Nhiên liệu khí cháy mạnh nhất, dễ điều hòa và cho nhiệt độ của ngọn lửa cao nhất. Vì vậy phương pháp kinh tế nhất là chuyển nhiên liệu rắn thành nhiên liệu khí, rồi dùng trong những quá trình khác nhau. Sự chuyển nhiên liệu rắn thành nhiên liệu khí được gọi là *sự khí hóa nhiên liệu*. Đặc biệt có lợi là khí hóa những nhiên liệu rắn loại kém như than bùn, đá dầu v.v... Quá trình khí hóa nhiên liệu rắn được thực hiện trong lò đặc biệt gọi là *lò ga* (lò sinh khí). Thổi không khí qua lò chứa đầy nhiên liệu rắn. Phản ứng $C + O_2 = CO_2$ được tiến hành, cho thoát ra lượng nhiệt lớn, khi đó nhiên liệu rắn sẽ được nung đỏ. Khí cacbonic được tạo thành sẽ phản ứng với cacbon nóng đỏ, tạo thành cacbon monooxit.

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Cacbon monooxit là thành phần chính của khí cháy, khí này được gọi là *khí lò*. Ngoài cacbon monooxit, trong thành phần của khí lò còn có nitơ và lượng nhỏ khí cacbonic. Để tránh lò ga bị quá nhiệt, người ta thêm vào không khí một lượng nhỏ hơi nước. Khi thổi không khí này qua lò ga đã được đốt nóng thì tạo thành khí gồm hiđro và cacbon monooxit :

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Khí này được gọi là *khí hơi nước*. Thành phần áng chừng của khí lò thu được ở đây gồm : CO - 27,5% ; H_2 - 9,5% ; CO_2 - 4,0% và N_2 - 59%. Năng suất tỏa nhiệt của khí lò bằng 14680 kJ/m^3.

Khi quan sát các đám cháy ở mỏ Đônbát, Đ.I.Menđeleep đã đề nghị tiến hành *sự khí hóa ngầm* các vỉa than. Ý kiến này được phát biểu năm 1888, nhưng chỉ được thực hiện dưới chính quyền Xô viết. V.I. Lênin đã đánh giá cao quan điểm này.

Sự khí hóa than ở dưới mặt đất đặc biệt thuận lợi khi các vỉa than mỏng và khó khai thác. Khí thu được chứa trong các *bể chứa khí*.

§80. SILIC

Silic được hai nhà bác học Pháp Gayluxăc và Tenarơ tìm ra đầu tiên năm 1811, mặc dầu các hợp chất tự nhiên của nó đã biết được từ lâu.

Trạng thái tự nhiên

Silic là nguyên tố phổ biến thứ hai trong tự nhiên sau oxi. Nó chiếm gần 29,5% khối lượng vỏ trái đất. Silic không tồn tại ở dạng tự do trong tự nhiên. Các hợp chất tự nhiên chủ yếu của silic là silic đioxit SiO_2 và muối của axit silixic, chúng có

trong thành phần của các khoáng silicat và aluminosilicat quan trọng nhất, như *cao lanh* $Al_2O_3.\ 2SiO_2.\ 2H_2O$, *granit* (đá hoa cương), *mica* và những khoáng chất silicat và aluminosilicat khác nhau : *orthocla* $K_2O.\ Al_2O_3.\ 6SiO_2$, *anbit* $Na_2O.\ Al_2O_3.6SiO_2$, *anôctit* $CaO.\ Al_2O_3.2SiO_2$, *xecpentin* $3MgO.2SiO_2.2H_2O$, *tanco* (hoạt thạch) $3MgO.4CO_2.H_2O$ v.v...

Tính chất lí học

Silic là chất rắn có ánh đặc trưng. Nó tồn tại ở trạng thái tinh thể và trạng thái vô định hình. *Silic tinh thể* nóng chảy ở 1420^oC và sôi ở 2620^oC. Ở nhiệt độ thường độ dẫn điện của silic tinh thể nhỏ hơn 1000 lần độ dẫn điện của thủy ngân. Độ dẫn điện của silic tăng lên khi tăng nhiệt độ.

Tính chất hóa học

Lớp electron ngoài cùng của nguyên tử silic có 4 electron, vì vậy nó có khả năng cho đi hoặc thu thêm 4 electron, chuyển thành trạng thái có số oxi hóa +4 và −4. Hợp chất có số oxi hóa +4 là hợp chất đặc trưng nhất của silic.

Silic vô định hình có khả năng phản ứng hơn silic tinh thể. Ở nhiệt độ thường silic tương đối trơ, nhưng khi đun nóng nó dễ dàng phản ứng với oxi, clo, brom :

$$Si + O_2 = SiO_2 \quad \text{(silic đioxit)},$$

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4 \quad \text{(silic tetraclorua)},$$

$$Si + 2Br_2 = SiBr_4 \quad \text{(silic tetrabromua)}.$$

Hợp chất của silic với halogen dễ bị thủy phân, tạo thành silic đioxit hay axit silixic và axit halogenhiđric :

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl.$$

Vì vậy silic halogenua được gọi là *halogen anhiđrit* của axit silixic. Nó bốc khói trong không khí, vì vậy được bảo quản trong ampun hàn kín.

Silic tác dụng được với lưu huỳnh, cacbon và kim loại. Silic tác dụng với kim loại tạo thành *silixua* :

$$2Mg + Si = Mg_2Si.$$

Silixua của kim loại dễ bị phân hủy trong axit, tạo thành hợp chất của silic với hiđro gọi là *silan* :

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4.$$

Silan là chất khí, tự bốc cháy trong không khí :

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O.$$

Silic không phản ứng được với axit không phải chất oxi hóa, nhưng nó tan tương đối mạnh trong kiềm :

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2.$$

Vì muối được tạo thành dễ dàng bị thủy phân, tạo thành axit silixic và kiềm, nên muốn cho phản ứng trên tiến hành được phải thêm vào nó một lượng rất nhỏ dung dịch kiềm trong nước.

Điều chế

Silic được điều chế bằng cách dùng chất khử mạnh như magie, nhôm, cacbon khử đioxit của nó :

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si,$$

$$3SiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Si,$$

$$SiO_2 + 2C = 2CO + Si.$$

Ở đây còn tạo thành *magiê silixua* và *silic cacbua (cacborundum)* SiC. Dùng axit flohiđric HF hòa tan SiO_2 dư sẽ tách được nó khỏi sản phẩm phản ứng. Bột vô định hình thu được được kết tinh lại bằng kẽm nóng chảy. Khi khử hỗn hợp quặng sắt và cát bằng than, thì tạo thành hợp kim silic và sắt (ferosilic).

Ứng dụng

Silic tinh khiết dùng làm vật liệu bán dẫn trong kĩ thuật điện tử. Dùng nó để chế tạo pin mặt trời, có khả năng chuyển năng lượng ánh sáng mặt trời thành điện năng cung cấp cho các thiết bị vô tuyến và thiết bị thông tin của con tàu vũ trụ. Ferosilic được dùng trong luyện kim để chế tạo thép chịu axit. Thép chứa 15% silic chỉ bị axit clohiđric phá hủy, thép có hàm lượng silic cao (50% Si) không bị axit nào phá hủy.

Silic đioxit và axit silixic

Silic đioxit là chất tinh thể rắn, nóng chảy ở 1713°C và sôi ở 2590°C. Nó có trong tự nhiên ở dạng cát thường và *cát thạch anh* (cát thường chứa nhiều tạp chất nên có màu khác nhau) ; ở dạng tinh thể lớn, không mầu đối với *pha lê tự nhiên* hay tinh thể tím đối với *ametit* (thạch anh tím) ; ở dạng tinh thể hỗn tạp đối với *mã não* và *ngọc bích* ; cũng như ở dạng khoáng chất hiếm *tridimit* và *cristobalit*.

Về tính chất hóa học, silic đioxit là anhiđrit của axit silixic. Ở nhiệt độ thường silic đioxit chỉ tan chậm trong dung dịch kiềm đặc và trong axit flohiđric.

Khi đun nóng silic đioxit tan tốt trong axit flohiđric, còn trong kiềm tự hòa tan mạnh chỉ xảy ra ở áp suất cao trong nồi hấp. Khi nấu chảy silic đioxit với kiềm hay cacbonat kim loại kiềm thì tạo thành silicat :

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O,$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

Axit silixic là chất đông tụ không tan trong nước. Nó chỉ tan tốt trong kiềm, tạo thành muối. Axit silixic là axit rất yếu (yếu hơn axit cacbonic) và ít bền. Nó có thể bị đẩy ra từ muối của nó ngay cả bởi axit cacbonic hay bởi khí cacbonic :

$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2SiO_3,$$

$$Na_2SiO_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + H_2SiO_3.$$

Axit silixic tạo thành các muối của axit *metasilixic* H_2SiO_3 hoặc của *axit orthosilixic* H_4SiO_4. Chỉ có muối kim loại kiềm là muối tan của axit silixic. Khi đun nóng axit silixic mất nước, chuyển thành silic đioxit. Axit silixic mất nước một phần *(silicagen)* được dùng để hút ẩm và hấp phụ những chất khác, còn muối của nó được dùng trong công nghiệp với tên gọi là *thủy tinh lỏng* hoặc *thủy tinh tan* (muối kali và natri) hoặc *thủy tinh rắn* (muối canxi).

Công nghiệp silicat bao gồm sự sản xuất các loại thủy tinh (thủy tinh thạch anh, thủy tinh cửa kính, thủy tinh chai lọ, thủy tinh chịu nhiệt và thủy tinh quang học...), đồ gốm (bát, đĩa, ấm, chén, chum, vại v.v...), gạch, ngói, vật liệu lợp nhà và sản xuất xi măng.

Thủy tinh thạch anh được chế tạo bằng cách nung chảy silic đioxit. Nó có nhiệt độ hóa mềm cao và không bị nứt khi làm lạnh đột ngột, vì nó có hệ số nở nhiệt rất nhỏ. Nếu nung nóng đỏ vật liệu thạch anh (chén nung, cốc, ống) rồi nhúng vào nước lạnh, nó vẫn không bị nứt.

Thủy tinh cửa kính và thủy tinh chai lọ được chế tạo khi nung nóng hỗn hợp cát, vôi và xôđa (liệu lò). Sự nấu thủy tinh được tiến hành đến khi toàn bộ khối chất trở thành lỏng, linh động. Khi làm nguội từ từ, thì khối lỏng này trở thành nhớt và khi đó có thể chế tạo những vật liệu theo ý muốn.

Thủy tinh chịu nhiệt do trong thành phần có gần 12% bo oxit B_2O_3, nên có hệ số nở nhiệt rất nhỏ.

Thủy tinh quang học. Thủy tinh quang học chì chứa gần 49% chì monooxit PbO, thủy tinh quang học bari chứa gần 42% bari monooxit BaO và 3% chì monooxit.

Khi nấu chảy silicđioxit với kali cacbonat và chì monooxit thì tạo thành *pha lê*, đó là loại thủy tinh nặng gồm silic đioxit, kali silicat và chì silicat. Pha lê có khả năng khúc xạ ánh sáng

lớn. Từ nó người ta chế tạo kính quang học, đồ dùng trang trí và đồ dùng gia đình.

Để sản xuất *sành, sứ* và *đồ gốm* người ta chuẩn bị mẻ liệu gồm đất sét, thạch anh và fenspat, cho nước vào nhào cho dẻo, tạo hình, sấy khô và nung ở nhiệt độ cao. Sứ được nung hai lần : lần đầu ở 900 - 1000°C, lần sau ở 1320 - 1350°C.

Để sản xuất *gạch* và các *vật liệu lợp* người ta chuẩn bị mẻ liệu gồm đất sét và cát, nhào cho dẻo, tạo hình, sấy khô và nung ở nhiệt độ 900 - 1050°C.

Lò cao và lò Mac-tanh được lát bằng gạch chịu lửa. Gạch chịu lửa gồm gạch đinat và gạch samôt. Mẻ liệu để chế tạo gạch đinat gồm 93 - 96% silic đioxit, 4 - 7% canxi monooxit và đất sét. Nung ở nhiệt độ 1300 - 1400°C. Gạch đinat chịu được nhiệt độ khoảng 1690 - 1720°C mà không bị hóa mềm. Gạch samôt được sản xuất bằng cách nung đất sét ở nhiệt độ rất cao. Để sản xuất gạch samôt người ta chuẩn bị mẻ liệu bằng cách trộn đều samôt nghiền nhỏ và đất sét thường với tỉ lệ từ 1 : 1 đến 1 : 3. Sau đó đóng khuôn, sấy khô và nung ở 1300 - 1400°C. Gạch này có thể chịu được nhiệt độ khoảng 1730°C.

Ximăng được sản xuất bằng cách nung hỗn hợp đất sét, đá vôi và cát ở 1400 - 1450°C. Mẻ liệu được chuẩn bị sao cho trong *clanhke* ximăng (sản phẩm sau khi nung) chứa 64 - 67% CaO, 21 - 24% SiO_2, 4 - 7% Al_2O_3 và 2 - 4% Fe_2O_3. Khi nung sẽ tạo thành canxi aluminat và canxi silicat. Clanhke ximăng được nghiền nhỏ trong máy nghiền. Khi trộn ximăng với nước, thì tạo thành các hiđrat tinh thể và ximăng sẽ hóa rắn. Ximăng có nhiều mác khác nhau : 200, 250, 300, 400, 500 và 600. Mác ximăng chỉ tải trọng *kg lực/cm*^{2} mà ximăng đã hóa rắn có thể chịu được không bị biến dạng sau 28 ngày từ khi trộn nó với nước.

Khi trộn vữa ximăng với sỏi, đá dăm và xỉ mịn, thì tạo thành một khối gọi là *bê tông*. Nếu đổ khối này quanh cốt thép, thì tạo thành bê tông cốt thép. Bê tông và bê tông cốt thép được dùng làm vật liệu xây dựng.

§81. THIẾC

Thiếc thuộc số những kim loại mà loài người đã biết từ thời cổ xưa.

Trạng thái tự nhiên

Quặng chính chứa thiếc là *caxiterit* SnO_2, nó tạo thành những vỉa quặng độc lập.

Tính chất lí học

Thiếc là kim loại có mầu trắng bạc rất mềm, có thể tồn tại ở hai dạng thù hình : *thiếc trắng* và *thiếc xám*. Thiếc trắng nóng chảy ở 231,85°C và sôi ở 2270°C. Nó bền ở nhiệt độ lớn hơn 13°C. Ở nhiệt độ thấp hơn thiếc trắng chuyển thành *thiếc xám*. Khi cho thiếc trắng tiếp xúc với thiếc xám, thì thiếc trắng bị chuyển nhanh thành thiếc xám, nghĩa là thiếc trắng hình như "bị lây" thiếc xám. Hiện tượng này gọi là "bệnh thiếc", vì "sự lây" này đã phá hủy nhiều vật liệu chế tạo bằng thiếc hoặc bằng các hợp kim của nó : nồi, xoong, bát, đĩa, ống, huy chương, tiền xu...

Tính chất hóa học

Ở điều kiện thường thiếc được phủ một màng oxit, ngăn không cho oxi không khí oxi hóa nó. Ở nhiệt độ cao thiếc tác dụng với oxi, halogen, lưu huỳnh :

$Sn + O_2 = SnO_2$ (thiếc đioxit),

$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$ (thiếc tetraclorua),

$Sn + 2S = SnS_2$ (thiếc đisunfua).

Thiếc tan rất chậm trong axit :

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow$$

Nó tan mạnh hơn rất nhiều, nếu thổi không khí hay oxi (nghĩa là khi có mặt chất oxi hóa) qua dung dịch :

$$Sn + 4HCl + O_2 = SnCl_4 + 2H_2O.$$

Khi hòa tan thiếc trong axit nitric đặc, thì tạo thành axit metastanic, axit này không tan trong axit và kiềm :

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Thiếc tác dụng với dung dịch kiềm trong nước :

$$Sn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Sn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Thiếc tác dụng với kiềm nóng chảy khi có mặt chất oxi hóa :

$$Sn + 2KOH + O_2 = K_2SnO_3 + H_2O.$$

Điều chế

Thiếc được điều chế bằng cách dùng than cốc khử đioxit của nó :

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Quá trình xảy ra ở nhiệt độ tương đối không cao, cho nên thiếc là kim loại dễ nóng chảy sẽ được tạo thành ở trạng thái lỏng, còn tất cả các tạp chất (xỉ) ở trạng thái rắn. Quá trình thu kim loại như vậy gọi là sự *tách nóng chảy*.

Ứng dụng.

Thiếc dùng để mạ lên sắt, bảo vệ cho sắt khỏi bị ăn mòn, chế tạo *sắt tây trắng* dùng để làm các vỏ hộp, bao bì. Quá trình phủ thiếc lên sắt được gọi là *mạ thiếc*. Phần lớn thiếc được dùng để sản xuất hợp kim *chống mài mòn (hợp kim chịu ma sát)*, hợp kim này được dùng để chế tạo các ổ trục. Ngoài ra, thiếc còn có trong thành phần của *chất hàn*, của hợp kim *đúc chữ in*, của *đồng thanh* pha thiếc và của những hợp kim dễ nóng chảy khác.

Hợp chất của thiếc (IV) và thiếc (II)

Thiếc đioxit có tính chất lưỡng tính. Nó tan yếu trong axit cũng như trong dung dịch kiềm. Nhưng phản ứng nấu chảy với kiềm lại xảy ra tương đối dễ dàng :

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O.$$

Muối được tạo thành của *axit stanic* được gọi là *stanat.*

Khi trung hòa dung dịch kiềm của thiếc (IV) bằng axit hay dung dịch axit của thiếc (IV) bằng kiềm, thì tạo thành thiếc (IV) hiđroxit, hiđroxit này tan tốt trong axit và kiềm dư :

$$Na_2[Sn(OH)_6] + 2HCl = 2NaCl + Sn(OH)_4 \downarrow + 2H_2O,$$

$$SnCl_4 + 4NaOH = 4NaCl + Sn(OH)_4 ,$$

$$Sn(OH)_4 + 4HCl = SnCl_4 + 4H_2O,$$

$$Sn(OH)_4 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_6].$$

Thiếc (IV) có thể bị khử thành thiếc (II) :

$$SnCl_4 + Sn = 2SnCl_2,$$

$$SnCl_4 + Fe = SnCl_2 + FeCl_2$$

Khi cho kiềm tác dụng với dung dịch axit của thiếc điclorua, có thể điều chế được *thiếc (II) hiđroxit :*

$$SnCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + Sn(OH)_2.$$

Thiếc (II) hiđroxit cũng có tính chất lưỡng tính và dễ dàng tan trong axit cũng như trong dung dịch kiềm. Trong không khí nó bị oxi hóa đến thiếc (IV) hiđroxit :

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O,$$

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4],$$

$$2Sn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Sn(OH)_4.$$

Các muối của *axit stano, stanit* hay *stanat* (II) không bền ; chúng bị phân hủy theo phản ứng :

$$2Na_2[Sn(OH)_4] = Na_2[Sn(OH)_6] + Sn + 2NaOH.$$

Tất cả các hợp chất của thiếc (II) đều kém bền, bị oxi của không khí oxi hóa thành hợp chất của thiếc (IV). Muối của thiếc (II) bị thủy phân.

Thiếc (IV) sunfua SnS_2. Thiếc (IV) sunfua không tan trong axit, nhưng tan trong kiềm và trong amôni sunfua :

$$SnS_2 + 6NaOH = Na_2[Sn(OH)_6] + 2Na_2S,$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3.$$

Muối được tạo thành khác với natri stanat ở chỗ lưu huỳnh đã thay thế oxi trong thành phần của chúng. Hợp chất này được gọi là *muối thio*. Thiếc monosufua SnS không tan trong axit, kiềm và amôni sunfua, nhưng tan trong amôni polisunfua $(NH_4)_2\ S_n$ ($n = 2 - 6$) :

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

Sự hòa tan thiếc sunfua trong amôni polisunfua được dùng trong hóa phân tích để tách ion thiếc khỏi ion của nhiều kim loại khác.

Thiếc đisunfua SnS_2 đôi khi được gọi là vàng lá, được dùng chế tạo sơn mầu để mạ vàng.

§82. CHÌ

Cũng như thiếc, chì đã được loài người biết từ thời cổ xưa.

Trạng thái tự nhiên

Chì thường được gặp ở dạng hợp chất với lưu huỳnh, tạo thành sunfua PbS, gọi là *galen*. Nó có trong thành phần của các quặng sunfua đa kim loại.

Tính chất lí học

Chì là kim loại màu lam nhạt. Bề mặt chì bị oxi của không khí oxi hóa, nên trở thành mờ đục. Chì nóng chảy ở nhiệt độ

327,4°C và sôi ở 1740°C. Nó dễ dàng tạo thành hợp kim với thiếc và những kim loại khác.

Tính chất hóa học

Ở nhiệt độ thường chì tương đối trơ, nhưng khi đun nóng nó phản ứng được với oxi, lưu huỳnh, clo :

$$2Pb + O_2 = 2PbO \quad \text{(chì monooxit)},$$

$$Pb + S = PbS \quad \text{(chì sunfua)},$$

$$Pb + Cl_2 = PbCl_2 \quad \text{(chì clorua)}.$$

Chì tan tốt trong axit nitric, nhưng tan rất kém trong axit sunfuric và axit clohiđric, vì tạo thành chì sunfat hoặc chì clorua khó tan, ngăn không cho chì tan tiếp :

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 \downarrow + H_2,$$

$$Pb + 2HCl = PbCl_2 \downarrow + H_2.$$

Khi đun nóng chảy kiềm và chì với chất oxi hóa, thì nó chuyển thành dung dịch :

$$Pb + 2NaOH + NaNO_3 = Na_2PbO_2 + NaNO_2 + H_2O.$$

Điều chế

Chì được điều chế từ những tinh quặng giàu chì tách ra từ các quặng sunfua đa kim loại. Muốn vậy đầu tiên người ta đốt cháy tinh quặng sunfua chì :

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2,$$

sau đó tiến hành nấu luyện trong lò chuyển, ở đó chì oxit, bị khử bởi chì sunfua :

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2.$$

Ứng dụng

Chì kim loại được dùng để chế tạo ắc quy axit, bọc dây cáp, chống tia phóng xạ và tia rơnghen, chế tạo anôt khi điện phân

muối sunfat để thu kim loại, để lót (bọc) các thiết bị dùng cho phản ứng trong dung dịch axit sunfuric. Ngoài ra, chì còn được dùng để chế tạo hợp kim chống mài mòn, hợp kim đúc chữ in và các hợp kim dễ nóng chảy khác.

Chì monooxit

Là chất bột màu vàng hay đỏ, không tan trong nước, nhưng tan trong axit và trong kiềm :

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O,$$

$$PbO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Pb(OH)_4].$$

Khi nấu chảy phản ứng của chì monooxit với kiềm xảy ra dễ dàng hơn nhiều.

$$PbO + 2NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O.$$

Điều này là do chì monooxit có tính bazơ mạnh hơn tính axit.

Chì (II) hiđroxit $Pb(OH)_2$

Là chất màu trắng, tan tốt trong axit cũng như trong dung dịch kiềm :

$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O,$$

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Pb(OH)_4].$$

Muối được tạo thành khi cho chì monooxit và chì (II) hiđroxit tác dụng với kiềm được gọi là *plumbit*. Muối chì (II) (trừ $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$ không tan trong nước.

Các hợp chất của chì (II) rất bền. Chỉ có thể dùng chất oxi hóa mạnh mới chuyển được hợp chất chì (II) thành hợp chất chì (IV) :

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 \downarrow + + 2CH_3COOH + CaCl_2.$$

Phản ứng oxi hóa chì axetat bằng clorua vôi dùng để điều chế chì đioxit.

Chì đioxit (PbO_2)

Là chất màu nâu, rất khó tan trong axit và dễ tan hơn một chút trong dung dịch kiềm (tính axit thể hiện mạnh hơn tính bazơ). Chì (IV) sunfua chỉ được tạo thành khi đun sôi chì đioxit trong axit sunfuric đặc :

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 = Pb(SO_4)_2 + 2H_2O.$$

Khi hòa tan chì đioxit trong dung dịch kiềm, thì tạo thành muối của axit plumbic, gọi là *plumbat* :

$$PbO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_6] \text{ (hòa tan)},$$

$$PbO_2 + 2NaOH = Na_2PbO_3 \text{ (nóng chảy)}.$$

Chì đioxit có tính oxi hóa mạnh, đặc biệt trong môi trường axit. Nó có thể oxi hóa hợp chất mangan (II) đến pemanganat :

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5PbSO_4 \downarrow + 2H_2O.$$

Khi trung hòa $Pb(SO_4)_2$ thì chì (IV) hiđroxit màu nâu sẽ thoát ra :

$$Pb(SO_4)_2 + 4NaOH = Pb(OH)_4 \downarrow + 2Na_2SO_4.$$

Chì đioxit được dùng để sản xuất mát tít chì - glixerin, thuốc nhuộm chống ăn mòn minium, cacbonat bazơ $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ (bột chì trắng). Tất cả các hợp chất của chì đều rất độc.

Tính chất oxi hóa của chì hóa trị bốn là nguyên nhân hoạt động của ăcquy axit. Trong ăcquy axit những bản chì được nhúng trong dung dịch axit sunfuric. Ở đây chúng được phủ lớp chì sunfat. Khi nạp điện cho ăcquy, một bản cực cho electron và chì sunfat chuyển thành chì đioxit :

$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e = PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+$$

Chì sunfat ở bản cực kia thu electron và bị khử đến chì tự do :

$$PbSO_4 + 2H^+ + 2e = Pb + H_2SO_4.$$

Vì vậy trong ăcquy đã nạp điện một cực là bản chì được phủ chì đioxit, còn cực kia là bản chì. Khi ăcquy phóng điện, thì bản chì cho electron và chuyển thành chì (II) sunfat :

$$Pb - 2e + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H^+.$$

Chì đioxit thu electron, cũng chuyển thành chì (II) sunfat :

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2e = PbSO_4 + 2OH^-,$$

$$2H^+ + 2OH^- = 2H_2O.$$

Do đó, khi ăcquy phóng điện, dòng electron chuyển từ bản chì (−) sang bản có phủ chì đioxit (+).

CHƯƠNG XI

NHÓM BA CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I.MENĐELEEP

§83. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM III

Bo, nhôm, gali, inđi, tali (phân nhóm chính) và scanđi ytri, lantan và lantanoit, actini và actinoit (phân nhóm, phụ) là những nguyên tố ở nhóm ba.

Tất cả những nguyên tố này, trừ bo, là những kim loại điển hình, bo thể hiện tính phi kim, có nhiều tính chất giống silic.

Tính chất kim loại của các nguyên tố tăng theo chiều tăng số thứ tự ; nếu nhôm hiđroxit thể hiện tính chất lưỡng tính rõ rệt, thì tính lưỡng tính của gali hiđroxit thể hiện yếu hơn, inđi hiđroxit rất khó tan trong dung dịch kiềm, còn tali hiđroxit

nói chung không có tính chất lưỡng tính. Những nguyên tố của phân nhóm phụ chỉ thể hiện tính chất bazơ.

Tất cả những nguyên tố của nhóm ba có ái lực rất lớn đối với oxi và sự tạo thành oxit của chúng kèm theo sự thoát ra một lượng nhiệt lớn.

Những nguyên tố của nhóm ba được sử dụng rất đa dạng. Các hợp chất của bo với kim loại (borua) có độ cứng và độ bền nhiệt lớn. Vì vậy chúng được dùng để sản xuất hợp kim đặc biệt, rất cứng và chịu nhiệt. Bo cacbua và bo nitrua có độ bền nhiệt lớn. Bo nitrua được dùng làm dầu bôi trơn chịu nhiệt độ cao, vì tính nhờn của nó hơn hẳn grafit. Hiđrat tinh thể của natri tetraborat $Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$ (borăc) có thành phần không đổi, trong hóa phân tích dung dịch của nó được dùng để xác định nồng độ của axit. Phản ứng của borăc với axit xảy ra theo phương trình.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3.$$

Gali đã được Đ. I. Menđeleep tiên đoán (êka nhôm) và được nhà hóa học Pháp Lơcôc đơ Boabôđran tìm thấy năm 1875. Tính chất của gali hầu như hoàn toàn trùng với tính chất của êka nhôm do Đ.I. Menđeleep tiên đoán dựa trên cơ sở định luật tuần hoàn. Hợp chất của gali với các nguyên tố nhóm sáu (lưu huỳnh, selen, telu) là các chất bán dẫn. Nhiệt kế đo nhiệt độ cao được nạp bằng gali lỏng.

Inđi được Raisơ và Rixte tìm thấy năm 1863. Thêm inđi vào hợp kim của đồng sẽ làm tăng tính bền của hợp kim này đối với nước biển. Thêm inđi vào bạc làm tăng vẻ sáng của bạc, làm cho nó không bị mờ đi trong không khí. Lớp mạ inđi có tác dụng chống ăn mòn cho kim loại. Inđi có trong thành phần của một số hợp kim dùng trong y học (khoa miệng, răng, hàm). Hợp kim của inđi, bimut, chì, thiếc và cađimi nóng chảy ở 47°C. Hợp chất của inđi với các phi kim có tính bán dẫn.

Tali do Crucxơ tìm thấy năm 1861. Hợp kim của tali với thiếc và chì (70% chì, 20% thiếc và 10% tali), có tính bền rất cao đối với axit, chịu được tác dụng của hỗn hợp các axit sunfuric, clohiđric và nitric. Tali làm tăng độ nhậy của tế bào quang điện đối với tia hồng ngoại phát ra từ những vật bị đốt nóng. Hợp chất của tali rất độc và làm rụng tóc.

Gali, inđi, tali là những nguyên tố phân tán. Hàm lượng của chúng trong quặng thường không quá một phần nghìn.

Các hợp chất của scanđi, ytri, lantan và lantonoit đã được biết từ đầu thế kỉ trước. Scanđi tinh khiết do Ninxơn tách được năm 1879, ytri do I. Gađolin tánh được năm 1794, lantan do K.Moxanđerơ tách được năm 1839. Những kim loại này chủ yếu được dùng để sản xuất những hợp kim đặc biệt, có tính chất điện và tính chất từ đặc biệt. Các lantanoit được dùng để chế tạo các vật dẫn lửa. Xeri được dùng để sản xuất hợp kim nhôm. Thêm xeri vào sẽ làm tăng tính dẫn điện và cơ tính của nhôm. Xeri lẫn trong vonfram làm cho nó dễ cán, dát hơn. Xeri đioxit được dùng để mài nhẵn kính quang học.

Họ actinoit gồm những nguyên tố nặng nhất tiếp sau actini trong hệ thống tuần hoàn. Trong số các actinoit, chỉ có uran, thori và plutoni có ứng dụng thực tế.

Uran do Claprot tìm thấy năm 1789. Trong tự nhiên, uran tồn tại ở ba dạng đồng vị : $^{238}_{92}U$ - 99,285% , $^{235}_{92}U$ - 0,710% và $^{234}_{92}U$ - 0,005%. Đồng vị $^{235}_{92}U$ có khả năng tự phân hủy. Vì vậy uran dùng làm nhiên liệu hạt nhân trong các lò phản ứng sẽ được làm giầu để tăng nồng độ của đồng vị $^{235}_{92}U$. Đối với đồng vị này người ta đưa ra khái niệm *khối lượng tới hạn*, khi đạt được khối lượng này thì xẩy ra phản ứng dây chuyền và gây ra *sự nổ hạt nhân*. Nếu khối lượng của $^{235}_{92}U$ nhỏ hơn khối lượng tới hạn, thì có thể điều chỉnh được vận tốc của phản

ứng tự phân hủy. Tính chất này của $^{235}_{92}U$ được dùng trong lò phản ứng hạt nhân. Các hợp chất của uran được dùng làm chất mầu trong công nghiệp ấn loát và công nghiệp silicat.

Thori đioxit do Beczelius tìm thấy năm 1828, nhưng chỉ mới tương đối gần đây mới điều chế được thori kim loại. Thêm một lượng nhỏ thori vào vonfram sẽ làm tăng tuổi thọ của dây tóc bóng điện, vì thori có khả năng hấp thụ những chất khí gây ra sự hao mòn nhanh chóng dây tóc vonfram. Thori đioxit được dùng trong y học, cũng như để chế tạo một số chất xúc tác.

Plutoni được sử dụng như uran 235.

§84. NHÔM

Nhôm do nhà hóa học Đức F. Velerơ điều chế được lần đầu tiên bằng phương pháp hóa học năm 1827 và năm 1856 nhà hóa học Pháp Sen-Cle Đevin đã tách ra được bằng phương pháp điện hóa học.

Trạng thái tự nhiên

Nhôm là kim loại phổ biến nhất trong tự nhiên. Nó chiếm 8,05% (về khối lượng) trong vỏ trái đất. Các hợp chất thiên nhiên quan trọng nhất của nhôm là *alumosilicat, boxit, corundum và criolit.*

Các alumosilicat chiếm khối lượng chủ yếu của vỏ trái đất. Sản phẩm phong hóa của chúng là đất sét và fenspat (orthocla, anbit, anoctit). Thành phần chủ yếu của đất sét (cao lanh) là : $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$.

Boxit là nham thạch dùng để điều chế nhôm có thành phần chủ yếu là hiđrat nhôm oxit Al_2O_3, nH_2O.

Tính chất lí học

Nhôm là kim loại nhẹ, mầu trắng bạc, nóng chảy ở 660°C. Nó rất dẻo, dễ dàng kéo thành sợi và dát mỏng thành lá. Có thể chế tạo được lá nhôm mỏng hơn 0,01mm. Nhôm dẫn nhiệt và dẫn điện rất tốt. Hợp kim nhôm với các kim loại khác rất nhẹ và rất bền.

Tính chất hóa học

Nhôm là kim loại rất hoạt động. Trong dãy điện thế nó đứng sau các kim loại kiềm và kiềm thổ. Nhưng trong không khí nó tương đối bền, vì bề mặt của nó được phủ một lớp oxit mỏng, bền, ngăn không cho nó tiếp xúc với không khí. Nếu sợi dây nhôm được cạo sạch lớp oxit bảo vệ, thì nhôm phản ứng mãnh liệt với oxi và hơi nước của không khí, chuyển thành khối xốp nhôm hiđroxit. Phản ứng này tỏa nhiệt. Đánh sạch lớp oxit bảo vệ, nhôm sẽ tác dụng với nước giải phóng hiđro :

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2 \uparrow$$

Nhôm tan tốt trong axit sunfuric và axit clohiđric loãng :

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2 \uparrow$$

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2 \uparrow$$

Axit nitric loãng và nguội thụ động hóa nhôm, nhưng khi đun nóng nhôm tan trong nó, giải phóng ra nitơ monooxit, đinitơ oxit, nitơ tự do hay amoniac, ví dụ :

$$8Al + 30HNO_3 = 8Al(NO_3)_3 + 3N_2O + 15H_2O.$$

Axit nitric đặc thụ động hóa nhôm.

Vì nhôm oxit và nhôm hiđroxit có tính lưỡng tính, nên nhôm dễ dàng tan trong dung dịch kiềm, trừ amoni hiđroxit :

$$2Al + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2 \uparrow$$

Nhôm bột dễ dàng tác dụng với halogen, oxi và tất cả các phi kim khác. Để khơi mào phản ứng cần phải đun nóng, sau đó phản ứng xảy ra rất mãnh liệt và thoát ra một lượng nhiệt lớn :

$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$ (nhôm bromua),

$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ (nhôm oxit),

$2Al + 3S = Al_2S_3$ (nhôm sunfua),

$2Al + N_2 = 2AlN$ (nhôm nitrua),

$4Al + 3C = Al_4C_3$ (nhôm cacbua).

Nhôm sunfua chỉ tồn tại ở dạng rắn. Trong dung dịch nước nó bị thủy phân hoàn toàn, tạo thành nhôm hiđroxit và hiđrosunfua.

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Nhôm dễ dàng lấy oxi và halogen ở oxit và muối của các kim loại khác. Phản ứng phát ra một lượng nhiệt lớn :

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 9Fe + 4Al_2O_3.$$

Quá trình dùng nhôm khử kim loại từ oxit của chúng được gọi là phương pháp *nhiệt nhôm*. Phương pháp nhiệt nhôm được dùng để điều chế một số kim loại hiếm, là những kim loại tạo thành hợp chất bền với oxi (niobi, tantan, molipđen, vonfram v.v...).

Hỗn hợp bột mịn của nhôm và quặng sắt từ được gọi là *tecmit*. Sau khi đốt cháy tecmit bằng mồi lửa, phản ứng tự xẩy ra và nhiệt độ của hỗn hợp lên đến 3500°C. Ở nhiệt độ này sắt ở trạng thái nóng chảy. Phản ứng này được dùng để hàn đường ray.

Điều chế

Nhôm được điều chế lần đầu tiên bằng cách dùng natri kim loại khử nhôm clorua :

$$AlCl_3 + 3Na = Al + 3NaCl.$$

Hiện nay nhôm được điều chế bằng cách điện phân muối nóng chảy. Người ta điện phân hỗn hợp nóng chảy gồm 85 - 90% muối phức 3 NaF. AlF_3 (hay Na_3AlF_6) - criolit và 10 - 15% nhôm oxit Al_2O_3 - *đất nhôm oxit*. Hỗn hợp này nóng chảy ở khoảng 1000°C. Khi hòa tan trong criolit nóng chảy, nhôm oxit được xem như là muối nhôm và axit aluminic, nó điện li thành cation nhôm và anion gốc axit của axit aluminic :

$$AlAlO_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

Criolit cũng điện li :

$$Na_3[AlF_6] \rightleftharpoons 3Na^+ + [AlF_6]^{3-}.$$

Khi cho dòng điện một chiều đi qua, thì cation nhôm và cation natri chuyển về catôt. Catôt là lớp vỏ bằng grafit của bể điện phân, ở đáy phủ một lớp nhôm nông chảy tạo thành ngay trong quá trình điện phân. Vì nhôm hoạt động kém natri, nên nó bị khử đầu tiên. Nhôm tạo thành ở trạng thái nóng chảy sẽ tập trung ở đáy bể và được định kì lấy ra ngoài.

Anion AlO_3^{3-} và AlF_6^{3-} chuyển về anôt, anôt là những thanh grafit hay những thanh thép đúc. Ở anôt anion AlO_3^{3-} phóng điện trước tiên :

$$4AlO_3^{3-} - 12e = 2Al_2O_3 + 3O_2$$

Nhôm oxit lại điện li và quá trình trên được lặp lại. Nhôm oxit bị tiêu hao sẽ được bổ sung liên tục. Lượng criolit thực tế không bị biến đổi. Lượng nhỏ criolit bị tiêu hao do tạo thành cacbon tetraflorua CF_4 ở anôt. Sự sản xuất nhôm bằng phương pháp điện phân tiêu thụ lượng điện năng lớn (sản xuất 1 tấn nhôm cần gần 20 nghìn *kw.h* điện năng), vì vậy nhà máy sản xuất nhôm cần đặt gần nhà máy điện.

Ứng dụng

Nhôm có ứng dụng rộng rãi nhất. Nó được dùng trong kĩ thuật điện, hợp kim của nó vừa nhẹ vừa bền nên được dùng trong kĩ nghệ chế tạo máy bay và ôtô . Nhôm ngày càng thay thế thép trong việc sản xuất các thiết bị trao đổi nhiệt, người ta sử dụng nó để chế tạo những lá nhôm dùng trong kĩ thuật vô tuyến và gói thực phẩm. Phủ nhôm lên các vật dụng bằng thép và gang để chống ăn mòn : các vật đó được đốt nóng đến 1000°C trong hỗn hợp bột nhôm (49%), nhôm oxit (49%) và nhôm clorua (2%). Quá trình này gọi là *mạ nhôm*. Các vật đã mạ nhôm có thể chịu được nóng đến 1000°C mà không bị ăn mòn.

Nhôm oxit Al_2O_3

Nhôm oxit là chất màu trắng, có nhiệt độ nóng chảy cao (2050°C). Trong tự nhiên nhôm oxit ở dạng *corundum* và *đất nhôm oxit*. Đôi khi người ta gặp những tinh thể corundum trong suốt có hình dạng và màu rất đẹp. Corundum lẫn hợp chất crom có màu đỏ và được gọi là *hồng ngọc (rubi)*, nếu lẫn hợp chất titan và sắt, thì có màu xanh và được gọi là *bích ngọc (xafia)*. Hồng ngọc và bích ngọc là những thứ đá quý. Ngày nay dễ dàng có thể điều chế chúng bằng phương pháp nhân tạo.

Nhôm oxit có tính lưỡng tính, nhưng không tan trong nước, axit và kiềm. Khi đun sôi nhôm oxit trong dung dịch kiềm đặc, nó chuyển một phần thành dung dịch. Nhôm oxit chuyển được sang trạng thái tan bằng cách nấu chảy với kiềm hoặc với kali pirosunfat :

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O,$$

$$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4.$$

Hỗn hợp thu được dễ dàng tan trong nước. Khi nấu chảy nhôm oxit với pôtat hay xôđa thì tạo thành *aluminat* dễ tan trong nước :

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$

Corundum tự nhiên là chất rất rắn. Nó được dùng để chế tạo bánh mài và bột mài. Hồng ngọc được dùng làm chân kính đồng hồ và các bộ phận của máy chính xác.

Đất nhôm oxit được dùng làm nguyên liệu sản xuất nhôm. Nhôm oxit khan được dùng làm chất hấp thụ khí khi tinh chế và tách riêng chất hữu cơ bằng phương pháp *sắc kí*

Nhôm hiđroxit $Al(OH)_3$

Nhôm hiđroxit là chất mầu trắng, khi đun nóng nó mất nước và chuyển thành nhôm oxit. Nhôm hiđroxit có tính lưỡng tính, nhôm hiđroxit mới kết tủa dễ tan trong axit và kiềm (trừ amôni hiđroxit) :

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O,$$

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6].$$

Nhôm hiđroxit là bazơ yếu và là axit còn yếu hơn, vì vậy các muối nhôm chỉ tồn tại trong dung dịch khi có dư axit và aluminat chỉ tồn tại trong dung dịch khi có dư kiềm. Khi pha loãng dung dịch bằng nước, thì các hợp chất này thủy phân rất mạnh.

Nhôm hiđroxit đã sấy khô mất một phần nước sẽ không tan trong axit và trong kiềm, giống như nhôm oxit.

Nhôm hiđroxit có khả năng hấp thụ các chất khác, vì vậy nó được dùng để làm sạch nước.

CHƯƠNG XII.

NHÓM HAI CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I.MENĐELEEP

§85. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM II

Berili, các kim loại kiềm thổ : magie, canxi, stronti, bari và rađi (phân nhóm chính) và phân nhóm kẽm : kẽm, cađimi, thủy ngân (phân nhóm phụ) là những nguyên tố thuộc nhóm hai của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố. Gọi là kim loại kiềm thổ, vì oxit của chúng (đất) tác dụng với nước cho dung dịch kiềm.

Đặc điểm của các nguyên tố nhóm hai là nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp và độ bay hơi cao. Độ tan của các hiđroxit kim loại kiềm thổ tăng từ magiê đến bari : magiê hiđroxit hầu như không tan trong nước, canxi hiđroxit tan ít, còn bari hiđroxit tan tốt. Độ tan của nhiều muối giảm từ magiê đến rađi. Chẳng hạn, magiê sunfat tan tốt trong nước, canxi sunfat tan ít, còn bari và rađi sunfat thực tế không tan. Rađi sunfat được dùng để tách rađi khỏi tinh quặng của nó.

Tính lưỡng tính của các oxit phân nhóm kẽm giảm từ kẽm đến thủy ngân : kẽm hiđroxit tan tốt trong kiềm, độ tan của cađimi hiđroxit trong kiềm rất nhỏ, còn thủy ngân hiđroxit không tan trong kiềm.

Khi tăng khối lượng nguyên tử, thì hoạt tính của các nguyên tố phân nhóm kẽm giảm. Chẳng hạn, kẽm đẩy được cađimi và

thủy ngân ra khỏi dung dịch muối của chúng, còn cađimi đẩy được thủy ngân.

Berili kim loại được dùng để chế tạo cửa sổ cho thiết bị rơnghen, vì nó hấp thụ tia rơnghen yếu hơn nhôm 17 lần. Thêm berili vào hợp kim làm tăng độ rắn và tính dẫn điện của hợp kim. Hợp chất của berili có thể gây bệnh phổi rất nặng.

Stronti do Đevi tìm thấy đầu tiên năm 1808. Stronti nitrat được dùng trong kĩ nghệ thuốc nổ, còn cacbonat và oxit của nó được dùng trong công nghiệp sản xuất đường.

Trong số các hợp chất của bari được sử dụng rộng rãi nhất là oxit, hiđroxit và peoxit ; bari nitrat và bari clorat dùng trong kĩ nghệ thuốc nổ, bari clorua dùng trong phòng thí nghiệm, bari sunfat dùng trong việc chụp rơnghen các cơ quan tiêu hóa. Hợp chất của bari độc

Rađi đo Maria Xclođôpxkaia Quyri và Pie Quyri tìm thấy năm 1898. Nó có tính phóng xạ tự nhiên. Khi rađi phân hủy phóng xạ thì thoát ra các hạt α, các electron và tạo thành rađon. Hợp chất của rađi được dùng để điều chế rađon là nguyên tố để chữa bệnh. Muối của rađi dùng trong nghiên cứu khoa học.

Cađimi do Xtrômeierơ tìm thấy năm 1817. Do cađimi có khả năng tạo thành màng oxit bảo vệ trên bề mặt, nên nó là lớp mạ chống ăn mòn khá bền. Hợp chất của cađimi độc.

§86. MAGIE

Magie do Đevi tìm ra năm 1808.

Trạng thái tự nhiên

Các hợp chất của magie được gặp trong những khoáng chất khác nhau. Magie cacbonat có trong thành phần của *đôlômit* $CaCO_3 . MgCO_3$ và *magiezit* $MgCO_3$, magie clorua có trong

thành phần của *cacnalit* $KCl.MgCl_2.6H_2O$, magie sunfat có trong thành phần của *cainit* $KCl.MgSO_4.6H_2O$.

Nước biển có chứa một lượng lớn muối magie, tạo cho nó có vị chát.

Tính chất lí học

Magie là kim loại trắng bạc, có khối lượng riêng $1,74g/cm^3$, nóng chảy ở 651°C, sôi ở 1110°C. Ở nhiệt độ thường magie được phủ một màng oxit bảo vệ cho nó không bị oxi không khí tác dụng tiếp tục.

Tính chất hóa học

Magie là kim loại hoạt động. Nếu đánh sạch lớp oxit bảo vệ trên bề mặt thì nó dễ dàng bị oxi của không khí oxi hóa. Khi đun nóng magie phản ứng mãnh liệt với halogen, lưu huỳnh, nitơ, photpho, cacbon, silic v.v..

$2Mg + O_2 = 2MgO$ (magie oxit),

$Mg + Cl_2 = MgCl_2$ (magie clorua),

$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$ (magie nitrua),

$3Mg + 2P = Mg_3P_2$ (magie photphua),

$2Mg + Si = Mg_2Si$ (magie silixua).

Magie không tan trong nước, nhưng khi đun nóng nó tác dụng tương đối dễ dàng với hơi nước :

$$Mg + H_2O = MgO + H_2 \uparrow.$$

Magie dễ dàng lấy oxi và halogen từ nhiều hợp chất của kim loại, vì vậy nó được dùng để khử các kim loại hiếm :

$$3Mg + MoO_3 = 3MgO + Mo,$$

$$2Mg + ZrCl_4 = 2MgCl_2 + Zr.$$

Nó cháy trong khí quyển khí cacbonic :

$$Mg + CO_2 = MgO + CO$$

hay $2Mg + CO_2 = 2MgO + C$

và tan tốt trong axit :

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2,$$

$$4Mg + 10HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O.$$

Điều chế

Magie được điều chế bằng cách điện phân muối nóng chảy của nó. Chất điện phân là cacnalit khan, tinh khiết, và đã nóng chảy. Anôt là thanh grafit, catôt là sắt. Magie lỏng nổi lên mặt và được múc nhanh ra ngoài. Trong quá trình điện phân luôn luôn phải thêm magie clorua vào chất điện phân. Gần đây magie còn được điều chế bằng cách dùng canxi cacbua, cacbon vô định hình hay silic khử oxit của nó. Quá trình khử bằng cacbua xảy ra ở nhiệt độ 1200°C, bằng cacbon ở 2000°C và bằng silic ở 1200 - 1300°C. Vì magie phản ứng với oxi mạnh hơn silic, nên để magie khỏi tác dụng với SiO_2 người ta đưa vào phản ứng không phải là MgO, mà là đôlômit đã thiêu kết, tức là hỗn hợp canxi oxit và magie oxit :

$$MgO + CaC_2 = CaO + Mg + 2\ C\ (1200^oC),$$

$$MgO + C = Mg + CO\ (2000^oC),$$

$$2MgO + 2CaO + Si = Ca_2SiO_4 + 2Mg\ (1200 - 1300^oC).$$

Ứng dụng

Magie được dùng để sản xuất những hợp kim nhẹ (ví dụ *đura*). Thêm magie vào gang làm tăng thêm cơ tính của gang. Magie được dùng làm chất khử khi điều chế các kim loại hiếm (Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr, Hf v.v..) và một số phi kim (ví dụ Si).

Magie oxit MgO

Magie oxit là chất tinh thể mịn mầu trắng, nóng chảy ở nhiệt độ 2800°C, chỉ có tính chất bazơ. Magie oxit không tan trong nước, nhưng tan tốt trong axit.

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O.$$

Khi đun nóng, magie oxit phản ứng được với các oxit axit :

$$MgO + SiO_2 = MgSiO_3.$$

Trong phòng thí nghiệm, có thể điều chế magie oxit bằng cách đốt cháy magie kim loại hay nung magie hiđroxit :

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O.$$

Trong công nghiệp, magie oxit được điều chế bằng cách nhiệt phân muối cacbonat của nó :

$$MgCO_3 = MgO + CO_2.$$

Khối lượng chủ yếu magie oxit được dùng trong công nghiệp xây dựng (ximăng magiezit, vật liệu chịu lửa magiezit).

Magie hiđroxit $Mg(OH)_2$

Magie hiđroxit là chất mầu trắng, không tan trong nước, nhưng dễ tan trong axit :

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O.$$

Khi thổi khí cácbonic vào huyền phù mang magie hiđroxit thấy xuất hiện kết tủa, thổi tiếp khí cácbonic vào thì kết tủa tan :

$$Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCO_3 \downarrow + H_2O,$$

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O = Mg(HCO_3)_2.$$

Magie hiđroxit được tạo thành khi cho kiềm hay amôniac tác dụng với dung dịch muối của magie :

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaCl,$$

$$MgCl_2 + 2NH_4OH = Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Nếu thêm muối amôni vào dung dịch chứa magie hiđroxit không tan, thì $Mg(OH)_2$ tan. Điều này là do ion amôni đã kết hợp với ion hiđroxyl :

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mg^{2+} + 2NH_4OH.$$

Vì vậy có thể giữ cho magie tan ở trong amoniac. Dung dịch này được gọi là *hỗn hợp magiezit* và được dùng để xác định định tính và định lượng ion photphat :

$$MgCl_2 + 3NH_4OH + H_3PO_4 = \\ = MgNH_4PO_4 \downarrow + 2NH_4Cl + 3H_2O.$$

Muối nitrat, clorua, sunfat, peclorat, axetat của magie cũng như muối axit của các axit nhiều bậc đều tan tốt trong nước. Những muối khác của magiê tan rất kém.

§87. CANXI

Muối canxi đã được loài người biết từ rất lâu, nhưng mãi đến năm 1808 nhà hóa học Anh G.Đevi mới điều chế được canxi kim loại.

Trạng thái tự nhiên

Hợp chất phổ biến nhất, của canxi là khoáng *canxi* $CaCO_3$ (thành phần chính của đá vôi, đá phấn và đá hoa cương) và biến dạng trong suốt của canxi là *spat Băng đảo*. Canxi cacbonat có trong thành phần của khoáng *đôlômit* $CaCO_3$; $MgCO_3$. Thường canxi sunfat ở dạng khoáng *thạch cao* $CaSO_4.2H_2O$, canxi photphat ở dạng khoáng *photphorit* $Ca_3(PO_4)_2$ và *apatit* $3Ca_3(PO_4)_2.\ CaF_2$ (hay $Ca_5F(PO_4)_3$), canxi florua ở dạng khoáng *florit* CaF_2 và canxi nitrat ở dạng xanpêt canxi hay xanpêt Na uy $Ca(NO_3)_2$. Canxi còn có trong thành phần của nhiều alumosilicat, đặt biệt là của *fenspat*.

Tính chất lí học

Canxi là kim loại dẻo, mầu trắng bạc, nóng chảy ở nhiệt độ 850°C và sôi ở 1482°C. Nó rắn hơn kim loại kiềm.

Tính chất hóa học

Canxi là kim loại hoạt động. Chẳng hạn, ở điều kiện thường nó dễ dàng phản ứng với oxi không khí và halogen

$$2Ca + O_2 = 2CaO \text{ (canxi oxit)},$$

$$Ca + Cl_2 = CaCl_2 \text{ (canxi clorua)}.$$

Khi đun nóng canxi phản ứng với hiđro, nitơ, lưu huỳnh, photpho, cacbon và những phi kim khác :

$$Ca + H_2 = CaH_2 \text{ (canxi hiđrua)},$$

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2 \text{ (canxi nitrua)},$$

$$Ca + S = CaS \text{ (canxi sunfua)},$$

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2 \text{ (canxi photphua)},$$

$$Ca + 2C = CaC_2 \text{ (canxi cacbua)}.$$

Canxi phản ứng chậm với nước lạnh, còn với nước nóng nó phản ứng rất mạnh :

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2 \uparrow.$$

Canxi có thể lấy oxi hay halogen của oxit hay halogenua của những kim loại kém hoạt động hơn nó, nghĩa là nó có tính khử :

$$2Ca + TiO_2 = 2CaO + Ti,$$

$$2Ca + TiCl_4 = 2CaCl_2 + Ti.$$

Điều chế

Canxi kim loại được điều chế bằng cách điện phân muối nóng chảy của nó. Chất điện phân là hỗn hợp gồm ba phần khối lượng $CaCl_2$ và một phần khối lượng CaF_2. Thêm CaF_2 vào để hạ nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp.

Ứng dụng

Canxi được dùng trong luyện kim để làm sạch oxit trong gang và thép, cũng như để khử oxit hay clorua trong việc sản

xuất nhiều kim loại hiếm (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta v.v...). Hợp kim của nó với chì được dùng để chế tạo ổ trục và vỏ dây cáp.

Canxi oxit CaO

Canxi oxit là chất màu trắng, nóng chảy ở nhiệt độ gần 3000°C, thể hiện rõ tính bazơ. Nó tác dụng tốt với nước, axit và oxit axit :

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O,$$

$$CaO + CO_2 = CaCO_3.$$

Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế canxi oxit bằng cách oxi hóa canxi kim loại, cũng như nhiệt phân cacbonat của nó.

Trong công nghiệp canxi oxit được điều chế bằng cách nung đá vôi ở 1000 - 1100°C. Vì vậy nó được gọi là *vôi sống* hay *vôi chưa tôi*. Quá trình nung đá vôi được thực hiện trong lò đứng hay trong lò ống quay.

Canxi oxit được dùng làm chất dính kết trong công nghiệp.

Canxi hiđroxit $Ca(OH)_2$

Canxi hiđroxit là chất rắn mầu trắng, tan ít trong nước, (1 lít nước ở 20°C hòa tan được 1,56g $Ca(OH)_2$. Canxi hiđroxit điều chế bằng cách hòa tan canxi oxit trong nước ở nhiệt độ cao, ở trạng thái phân tán nhỏ gọi là *vôi tôi*. Dung dịch bão hòa $Ca(OH)_2$ trong nước được gọi là *nước vôi*. Trong không khí nó bị vẩn đục, do tác dụng với khí cacbonic tạo thành canxi cacbonat.

Canxi hiđroxit là chất kiềm. Nó dễ dàng phản ứng với axit, oxit axit và muối :

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O,$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O,$$

$$3Ca(OH)_2 + 2FeCl_3 = 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3\downarrow.$$

Quá trình tác dụng của canxi oxit với nước gọi là *sự tôi vôi*. Vôi tôi trộn với cát và nước gọi là *vữa vôi*, được dùng trong kĩ thuật xây dựng để xây nhà và các công trình khác. Trong quá trình khô, vôi hấp thụ khí cacbonic của không khí và chuyển thành canxi cacbonat.

§88. KẼM

Kẽm trong hợp kim đã được biết từ thời cổ xưa. Ở dạng tinh khiết nó chỉ mới được điều chế ở cuối thế kỉ XVIII.

Trạng thái tự nhiên

Hợp chất của kẽm tương đối phổ biến. Hợp chất phổ biến nhất là quặng *sfalerit* ZnS, ít gặp là quặng *ganmei* $ZnCO_3$, quặng *kẽm silicat* Zn_2SiO_4. H_2O, *spinen kẽm* ZnO. Al_2O_3 và *quặng kẽm đỏ* hay *zinkit* ZnO.

Tính chất lí học

Kẽm là kim loại có mầu trắng hơi xanh, có ánh kim loại. Trong không khí bề mặt kẽm bị mờ đục do được phủ lớp oxit. Kẽm nóng chảy ở 419,5^oC, sôi ở 913^oC. Khối lượng riêng của kẽm đúc bằng 7,13g/cm^3, khối lượng riêng của kẽm tấm lớn hơn một ít. Ở nhiệt độ nóng chảy khối lượng riêng của kẽm bằng 6,92g/cm^3. Ở nhiệt độ thường kẽm tương đối dòn, nhưng ở nhiệt độ 100 - 150^oC nó dễ dát mỏng và kéo dài. Kẽm tạo thành hợp kim với nhiều kim loại khác.

Tính chất hóa học

Kẽm là kim loại tương đối hoạt động. Nó dễ dàng tác dụng với oxi, halogen, lưu huỳnh và photpho :

$$2Zn + O_2 = 2ZnO \text{ (kẽm oxit)},$$

$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$ (kẽm clorua),

$Zn + S = ZnS$ (kẽm sunfua),

$3Zn + 2P = Zn_3P_2$ (kẽm photphua).

Khi đun nóng, kẽm tác động với amôniac, tạo thành kẽm nitrua :

$$3Zn + 2NH_3 = Zn_3N_2 + 3H_2,$$

cũng như với nước và hiđrosunfua :

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2,$$

$$Zn + H_2S = ZnS + H_2.$$

Kẽm sunfua được tạo thành trên bề mặt sẽ ngăn không cho khối kẽm tác dụng với hiđrosunfua. Kẽm tan tốt trong axit và trong kiềm :

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2,$$

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O,$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2.$$

Khác với nhôm, kẽm tan được trong dung dịch amôniac, vì tạo thành amôniacat dễ tan :

$$Zn + 4NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2 + 2H_2O.$$

Kẽm đẩy được những kim loại kém hoạt động hơn nó ra khỏi dung dịch muối :

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu,$$

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd.$$

Điều chế

Kẽm được điều chế bằng hai phương pháp : nhiệt luyện và thủy luyện. Trong cả hai trường hợp quặng kẽm được đốt cháy để chuyển kẽm sunfua thành oxit :

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2,$$

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2.$$

Lưu huỳnh đioxit thoát ra được dùng để sản xuất axit sunfuric. Khi điều chế kẽm bằng *phương pháp nhiệt luyện* quặng kẽm thiêu thu được (sản phẩm đốt cháy quặng kẽm) được trộn lẫn với than cốc và được đốt đến 1100 - 1200°C. Vì kẽm sôi ở 913°C, nên sau khi khử bằng cacbon, nó được chưng cất ra :

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Để điều chế kẽm bằng *phương pháp thủy luyện*, quặng kẽm thiêu được hòa tan trong axit sunfuric, tách tạp chất rồi điện phân dung dịch sunfat để tách kẽm (catôt là nhôm, anôt là chì).

Ứng dụng

Kẽm được dùng để tráng lên sắt bảo vệ cho sắt khỏi bị gỉ *(sắt tây kẽm)* và để sản xuất pin. Kẽm bột được dùng làm chất khử trong nhiều quá trình hóa học. Kẽm có trong thành phần của nhiều hợp kim.

Kẽm oxit ZnO

Kẽm oxit có tính lưỡng tính. Nó tan dễ dàng trong axit, cũng như trong kiềm, tạo thành muối kẽm và muối zincat :

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O,$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4].$$

Khi nóng chảy, kẽm oxit tác dụng với oxit bazơ và oxit axit :

$$ZnO + CaO = CaZnO_2,$$

$$ZnO + SiO_2 = ZnSiO_3.$$

Kẽm oxit được dùng làm chất xúc tác trong nhiều quá trình hóa học. Nó cũng có trong thành phần của bột kẽm trắng.

Kẽm hiđroxit $Zn(OH)_2$

Kẽm hiđroxit có tính lưỡng tính, dễ dàng tan trong axit, cũng như trong kiềm :

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O,$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4].$$

Nó dễ dàng tan trong amôniac do tạo thành kẽm amôniacat :

$$Zn(OH)_2 + 4NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O.$$

Kẽm hiđroxit được tạo thành khi chế hóa muối kẽm bằng kiềm (chứ không dùng amoniac) hay chế hóa zincat bằng axit :

$$ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2NaCl,$$

$$Na_2[Zn(OH)_4] + 2HCl = Zn(OH)_2 + 2NaCl + 2H_2O.$$

Kẽm clorua $ZnCl_2$

Kẽm clorua được điều chế bằng cách hòa tan kẽm hay kẽm oxit trong axit clohiđric. Nó tan rất tốt trong nước (bị chảy rữa trong không khí). Dung dịch kẽm clorua trong axit clohiđric được dùng để đánh sạch bề mặt kim loại khí hàn. Kẽm clorua tạo với axit clohiđric một axit phức H_2ZnCl_4, axit này hòa tan các oxit kim loại rất tốt, không ăn mòn bề mặt kim loại.

Kẽm sunfua ZnS

Kẽm sunfua dễ tan trong axit :

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S.$$

Nó có trong thành phần của litôpôn, là chất màu vô cơ được điều chế bằng cách trộn bari sunfua với kẽm sunfat :

$$ZnSO_4 + BaS = BaSO_4 + ZnS.$$

Litôpôn rẻ hơn bột kẽm trắng nhiều, nhưng không bền màu bằng. Kẽm sunfua phát sáng khi có tia tử ngoại và tia phóng xạ tác dụng. Vì vậy người ta dùng nó làm chất phát quang trong ống tia điện tử. Bột mịn kẽm sunfua được dùng để phủ lên các kết cấu kim loại làm cầu và các chi tiết máy.

Kẽm clorua $ZnCl_2$ và kẽm sunfat $ZnSO_4$

Được dùng để sát trùng trong y học.

§89. THỦY NGÂN

Thủy ngân đã được biết từ thời cổ xưa.

Trạng thái tự nhiên

Thủy ngân tự nhiên có trong nham thạch dưới dạng những hạt lấm tấm. Ngoài ra, còn ở dạng thủy ngân sunfua HgS gọi là *thần sa*.

Tính chất lí học

Thủy ngân là kim loại lỏng, màu trắng bạc, hóa rắn ở $-38,84^{o}C$, sôi ở $356,95^{o}C$. Ở trạng thái rắn, nó có tính dẻo, tính đàn hồi tốt. Nhiều kim loại tan trong thủy ngân, tạo thành *hỗn hống*. Trong hỗn hống, kim loại vẫn giữ được những tính chất như ở trạng thái tự do, nhưng hoạt tính của nó giảm đi (sự tạo thành hỗn hống làm giảm hoạt tính, giống như sự pha loãng). Hơi thủy ngân rất độc. Thủy ngân không bị bài tiết ra khỏi cơ thể : làm việc lâu ngày thủy ngân bị tích lại trong cơ thể.

Tính chất hóa học

Thủy ngân là kim loại ít hoạt động. Nó chỉ tác dụng với oxi khi đun nóng :

$$2Hg + O_2 = 2HgO.$$

Thủy ngân phản ứng với clo ở nhiệt độ thường, tạo thành thủy ngân (II) clorua :

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2.$$

Thủy ngân phản ứng đặc biệt dễ với lưu huỳnh bột,

$$Hg + S = HgS.$$

tạo thành thủy ngân sunfua rất bền.

Người ta dùng lưu huỳnh bột để tẩy độc ở những nơi có thủy ngân bắn ra. Thủy ngân không tan trong nước và kiềm. Nó tan trong axit là chất oxi hóa : axit sunfuric đặc nóng, axit nitric nguội. Sự tạo thành muối thủy ngân ở mức oxi hóa +1 và +2 là tùy thuộc lượng thủy ngân tham gia phản ứng

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$Hg + Hg(NO_3)_2 = Hg_2(NO_3)_2.$$

Thủy ngân (II) clorua $HgCl_2$ bị thủy ngân kim loại khử đến thủy ngân (I) :

$$Hg + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 \text{ (calomen)}.$$

Điều chế

Thủy ngân được điều chế từ thần sa khi nung đỏ nó trong không khí hoặc đốt nóng với sắt hay với canxi oxit :

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2,$$

$$HgS + Fe = Hg + FeS,$$

$$4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4.$$

Thủy ngân dễ dàng được tách ra.

Ứng dụng

Thủy ngân kim loại được sử dụng trong nhiều dụng cụ khác nhau, như bộ điều chỉnh áp suất, đèn thạch anh, nhiệt kế, bơm chân không khuếch tán v.v... Nó còn được dùng để điều chế sơn, phẩm nhuộm, fuminat thủy ngân làm ngòi nổ, để điều chế pomat thủy ngân chữa bệnh da liễu. Hỗn hống kim loại dùng làm chất khử. Những lượng lớn thủy ngân được sử dụng trong công nghiệp điện hóa (catôt thủy ngân) và trong cực phổ.

Thủy ngân oxit HgO

Thủy ngân oxit là chất mầu vàng hoặc màu đỏ. Khi đun nóng nó dễ dàng bị phân hủy thành oxi và thủy ngân. Thủy

ngân oxit chỉ có tính chất bazơ. Nó có thể tan trong axit, tạo thành muối để tan với các axit đó :

$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O,$$

$$HgO + 2HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + H_2O.$$

Thủy ngân oxit không tan trong nước. Nó được tách ra khi cho kiềm tác dụng với muối thủy ngân (II) :

$$HgCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + HgO + H_2O,$$

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + HgO + H_2O.$$

Trong các hợp chất của thủy ngân ở mức oxi hóa +1 hai nguyên tử thủy ngân kết hợp với nhau bằng liên kết cộng hóa trị. Khi cho kiềm tác dụng với muối thủy ngân (I) thì tạo thành thủy ngân kim loại và thủy ngân (II) oxit :

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + HgO + Hg + H_2O.$$

Muối thủy ngân là chất xúc tác của nhiều quá trình hóa học. Chẳng hạn, $HgCl_2$ được dùng làm xúc tác cho quá trình hiđroclo hóa axetilen :

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2 = CHCl.$$

Thủy ngân sunfat $HgSO_4$

Thủy ngân sunfat được dùng làm xúc tác khi thủy phân axetilen theo phản ứng Cutrerôp :

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} CH_3CHO.$$

Calomen Hg_2Cl_2

Là chất khó tan, được dùng để chế tạo điện cực chuẩn trong dụng cụ đo điện.

CHƯƠNG XIII

NHÓM MỘT CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I. MENĐELEEP

§90. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM I

Những kim loại kiềm : liti, natri, kali, rubiđi, xezi và franxi (phân nhóm chính) và đồng, bạc, vàng (phân nhóm phụ) là những nguyên tố thuộc nhóm một. Gọi là kim loại kiềm, vì hiđroxit của chúng tan tốt và từ lâu đã được gọi là chất kiềm.

Các kim loại kiềm rất hoạt động. Chúng đẩy hiđro không những ra khỏi nước, axit, mà còn ra khỏi cả rượu, tạo thành ancolat. Franxi là kim loại hoạt động nhất, nó có trong các sản phẩm phân hủy phóng xạ của actini và bản thân nó là chất phóng xạ. Hoạt tính hóa học cao của kim loại kiềm thể hiện ở chỗ chỉ cần lượng nhỏ năng lượng để tách electron hóa trị duy nhất ra khỏi nguyên tử. Chẳng hạn xezi mất electron ngay cả khi được chiếu sáng.

Liti có một số tính chất khác các kim loại kiềm khác. Nếu hầu như tất cả các muối của kim loại kiềm đều tan tốt trong nước, thì một số muối của liti (photphat, cacbonat, florua), lại tương đối khó tan. Liti có một số tính chất giống magiê, cũng như berili có một số tính chất giống nhôm (sự giống nhau về tính chất của các nguyên tố theo đường chéo).

Liti do Acvetxơn tìm thấy năm 1817, được Bunzen và Macticơn điều chế năm 1855. Liti được dùng để sản xuất hợp kim của chì và seleron - đó là hợp kim của nhôm, kẽm, đồng, mangan, sắt, silic và liti, nó có tính chất giống đura và được dùng trong kĩ nghệ máy bay. Thêm liti vào hợp kim sẽ làm tăng độ rắn của nó. Ngoài ra, liti còn được dùng làm chất khử oxi khi điều chế đồng và khi tinh chế niken chứa lưu huỳnh.

Rubiđi và xezi do Bunzen tìm thấy năm 1861 và năm 1860. Ứng dụng của chúng rất hạn chế. Chúng được dùng để chế tạo tế bào quang điện, vì dưới tác dụng của ánh sáng nó dễ mất điện tử.

Khác với các kim loại kiềm, tính hoạt động của các nguyên tố phân nhóm đồng giảm theo chiều tăng khối lượng nguyên tử. Chẳng hạn, đồng có thể đẩy được bạc và vàng ra khỏi các hợp chất, bạc đẩy được vàng. Tất cả những kim loại này loài người đều đã biết từ thời cổ xưa. Từ thời cổ xưa vàng được dùng để làm đồ trang sức. Vàng nguyên chất rất mềm, vì vậy thường dùng hợp kim của vàng với bạc và đồng. Hàm lượng của vàng trong hợp kim (tuổi) được tính bằng số phần khối lượng của vàng trong 1000 phần khối lượng của hợp kim. Vàng được dùng để mạ (phủ một lớp mỏng) lên những kim loại ít quý hơn, để chế tạo một số loại thủy tinh màu, ở đây vàng ở trạng thái keo. Vàng kim loại được dùng để chế tạo các thiết bị hóa học, bát, chén, điện cực.

§91. NATRI VÀ KALI

Natri và kali là những kim loại kiềm phổ biến và được dùng rộng rãi nhất. Nhà hóa học Anh G.Đevi là người đầu tiên tìm thấy và tách được chúng ở trạng thái tự do năm 1807.

Trạng thái tự nhiên

Natri và kali không gặp ở trạng thái tự do. Natri có trong thành phần của nhiều khoáng chất. Hợp chất quan trọng nhất của nó là natri clorua NaCl *(muối mỏ* hay *muối ăn)*. Natri

sunfat $Na_2SO_4.10H_2O$ *(muối Glaube)*, natri cacbonat Na_2CO_3 *(xôđa)* và natrinitrat $NaNO_3$ *(xanpet Chilê)* là những muối khá phổ biến. Độ dày của vỉa muối natri clorua ở một số mỏ có thể đến hàng trăm mét.

Kali có trong thành phần của *xinvinit* KCl. NaCl, *cacnalit* $KCl.MgCl_2.6H_2O$, *cainit* $KCl.MgSO_4.6H_2O$, cũng như có trong tro một số thực vật dưới dạng cacbonat K_2CO_3 *(potat)*. Kali có trong hầu như tất cả các thực vật. Những kim loại kiềm còn lại nằm dưới dạng tạp chất đối với các khoáng natri và kali.

Tính chất lí học

Kim loại kiềm là những chất màu trắng bạc, có ánh kim đặc trưng ở bề mặt vừa mới cắt. Tất cả chúng đều rất nhẹ và dễ nóng chảy. Khối lượng riêng của natri bằng 0,97 g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy bằng 97,8^oC, nhiệt độ sôi bằng 900^oC. Kim loại kiềm tan tốt trong thủy ngân, tạo thành hỗn hống. Khi đốt trong ngọn lửa đèn khí, natri và kali (cũng như hợp chất của chúng) cho ngọn lửa màu đặc trưng : natri cho màu vàng, kali cho màu tím hồng.

Tính chất hóa học

Trong số tất cả các kim loại, kim loại kiềm là kim loại hoạt động nhất. Chúng rất dễ tách electron.

Kim loại kiềm là chất khử rất mạnh. Chúng kết hợp mãnh liệt với oxi đến mức tạo thành không phải là oxit mà là peoxit Na_2O_2, KO_2 (hay K_2O_4). Khi đốt nóng kim loại kiềm trong khí quyển hiđro, thì tạo thành hiđrua NaH, KH. Kim loại kiềm tác dụng rất tốt với tất cả các phi kim, tạo thành halogenua, sunfua, nitrua, photphua v.v..., cũng như với những hợp chất như nước, oxit và muối. Trong trường hợp này chúng khử các kim loại khác đến trạng thái tự do. Kim loại kiềm được bảo quản trong dầu lửa.

Điều chế

Kim loại kiềm được điều chế bằng cách điện phân clorua hay kiềm nóng chảy. Vì clorua nóng chảy ở nhiệt độ cao (600 - 650°C), nên thường điện phân kiềm nóng chảy có thêm xôđa hay pôtat (khoảng 12%). Khi điện phân clorua nóng chảy, ở catôt thu được kim loại kiềm nóng chảy, còn ở anôt có khí clo thoát ra :

$$Na^+ + e = Na,$$

$$2Cl^- - 2e = Cl_2.$$

Khi điện phân kiềm ở catôt cũng thu được kim loại kiềm nóng chảy, ở anôt có oxi bay ra :

$$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2.$$

Hơi nước bay hơi rất nhanh từ hỗn hợp chảy lỏng. Để kim loại kiềm không tác dụng với clo và oxi, catôt được chế tạo bằng đồng và đặt trên catôt một ống đồng. Kim loại kiềm tạo thành ở trạng thái nóng chảy sẽ tập trung vào trong ống. Anôt cũng được chế tạo ở dạng hình ống bằng niken (khi điện phân kiềm) hoặc bằng than chì (khi điện phân clorua).

Ứng dụng

Natri và kali được dùng để điều chế peoxit và amit ($NaNH_2$, KNH_2), hợp kim của natri và kali dùng làm chất tải nhiệt trong lò phản ứng hạt nhân. Natri là kim loại rẻ hơn và thường được dùng nhiều hơn kali. Nó được dùng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt để điều chế các hợp chất cơ kim, ví dụ tetraetyl chì, để làm khô ête và trong công nghiệp luyện kim thêm natri vào hợp kim alumosilic để làm tăng tính bền của nó, làm chất khử khi điều chế một số kim loại hiếm từ muối của chúng.

Oxit và peoxit kim loại kiềm

Khi kim loại kiềm tác dụng với oxi của không khí thì tạo thành không phải *oxit*, mà là *peoxit*.

$$2Na + O_2 = Na_2O_2,$$
$$2K + 2O_2 = K_2O_4.$$

Natri (kali) oxit có thể được điều chế khi đốt nóng kim loại đến nhiệt độ không quá 180^oC trong môi trường chứa rất ít oxi, hay khi đốt nóng hỗn hợp natri (kali) peoxit với natri (kali) kim loại :

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O,$$
$$K_2O_4 + 6K = 4K_2O.$$

Kali oxit và natri oxit có tính chất bazơ thể hiện rõ rệt, phản ứng mãnh liệt với nước, axit và oxit axit. Chúng không có giá trị thực tế. Peoxit là những chất bột màu trắng hơi vàng, tan rất tốt trong nước tạo thành kiềm ăn da và hiđro peoxit :

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2.$$

Khi đun nóng hiđro peoxit phân hủy, giải phóng oxi. Khi tác dụng với axit, natri peoxit tạo thành muối và hiđro peoxit. Phản ứng của peoxit với khí cacbonic có giá trị thực tế rất lớn :

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2,$$
$$2K_2O_4 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2.$$

Tính chất biến khí cacbonic thành oxi được dùng trong mặt nạ phòng độc và trong tàu ngầm. Người ta dùng hỗn hợp đồng mol của kali và natri peoxit làm chất hấp thụ. Nếu hỗn hợp không đồng mol thì trong trường hợp dư natri peoxit lượng khí bị hấp thụ lớn hơn lượng khí thoát ra (hấp thụ hai thể tích CO_2 thì thoát ra một thể tích O_2) và áp suất của không gian kín sẽ giảm xuống, còn trong trường hợp dư kali peoxit (hấp thụ hai thể tích CO_2 thì thoát ra ba thể tích O_2) khí thoát ra nhiều hơn so với khí được hấp thụ và áp suất tăng lên.

Trong trường hợp hỗn hợp đồng mol ($Na_2O_2 : K_2O_4 = 1 : 1$) thể tích khí hấp thụ và thoát ra bằng nhau (hấp thụ bốn thể tích CO_2 thì thoát ra bốn thể tích O_2).

Peoxit là những chất oxi hóa mạnh, vì vậy được dùng để tẩy trắng bông sợi trong công nghiệp dệt.

Peoxit được điều chế bằng cách nung kim loại trong không khí đã loại hết khí cacbonic.

Hiđroxit kim loại kiềm

Hiđroxit kim loại kiềm là những chất rắn trắng, không trong suốt, hút nước rất mạnh, nóng chảy ở 328^oC (NaOH) và 360^oC (KOH). Chúng có một số tên : natri hiđroxit – sút ăn da, kiềm ăn da, xôđa ăn da ; kali hiđroxit – kiềm kali. Hiđroxit của kim loại kiềm là những chất kiềm. Chúng tan tốt trong nước và tỏa nhiều nhiệt. Độ tan của kiềm natri ở 20^oC trong $100g$ nước là $109g$ và của kiềm kali là $112g$.

Natri hiđroxit và kali hiđroxit được bảo quản trong những bình kín. Trên bề mặt của các hiđroxit này luôn tạo thành lớp muối xôđa hay pôtat. Chiều dày của lớp muối này phụ thuộc vào thời gian tiếp xúc của kiềm với không khí và vào nồng độ khí cacbonic trong không khí. Hiện tượng này cần phải chú ý khi pha dung dịch từ hiđroxit khan.

Điều chế và ứng dụng hiđroxit kim loại kiềm

Trong phòng thí nghiệm kiềm natri và kiềm kali có thể được điều chế bằng cách hòa tan kim loại (cho từng lượng nhỏ và hết sức thận trọng), cũng như hòa tan oxit và peoxit của chúng trong nước.

Trong công nghiệp kiềm ăn da được điều chế bằng phương pháp hóa học và điện hóa học. Phương pháp hóa học gồm phương pháp vôi và phương pháp ferit, phương pháp điện hóa gồm phương pháp điện phân dung dịch nước của muối clorua kim loại kiềm.

Khi điều chế sút ăn da bằng *phương pháp vôi* (sự kiềm hóa xôđa) dung dịch xôđa với vôi được đun nóng và khuấy thường xuyên :

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O = CaCO_3 + 2NaOH$$

hoặc

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

Canxi cacbonat không tan, được lọc ra, còn dung dịch nước của kiềm ăn da được cô cạn để thu sản phẩm khan.

Theo *phương pháp ferit*, hỗn hợp xôđa và sắt (III) oxit được nung ở 1000 - 1100°C. Sắt (III) oxit có tính chất lưỡng tính rất yếu, nó chỉ phản ứng như một oxit axit ở nhiệt độ cao, tạo thành natri ferit :

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + CO_2.$$

Chế hóa hỗn hợp nóng bằng nước :

$$2NaFeO_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH.$$

Sắt (III) oxit không tan trong dung dịch kiềm, nó được lọc ra và cho dung dịch nước bay hơi để thu kiềm rắn. Có thể điều chế được kiềm kali một cách tương tự.

Phương pháp điện hóa học điều chế kiềm được thực hiện trong bình điện phân đặc biệt. Anôt làm bằng than chì, catôt làm bằng sắt hay thủy ngân. Chất điện phân là dung dịch clorua trong nước, nó điện li thành ion kim loại và ion clo :

$$NaCl \leftrightharpoons Na^+ + Cl^-.$$

Khi cho dòng điện một chiều chạy qua dung dịch nước NaCl, thì các ion natri và hiđro chạy về catôt, còn các ion clo và hiđroxil chạy về anôt. Vì natri đứng trước hiđro trong dãy điện thế, nên các ion hiđro luôn bị khử trước. Ở anôt đầu tiên xảy ra sự oxi hóa các ion clo. Nếu dùng màng bán thẩm ngăn cách vùng catôt và vùng anôt để clo không chạy về vùng catôt, thì ion H^+ sẽ phóng điện ở catôt và hiđro tự do sẽ thoát ra :

$$2H^+ + 2e = H_2,$$

còn ở anôt clo thoát ra :

$$2Cl^- - 2e = Cl_2.$$

Vì vậy ở vùng catôt nồng độ ion hiđroxil tăng lên và tạo thành xút ăn da. Cô bay hơi dung dịch kiềm natri cùng với natri clorua. Vì độ tan của natri clorua nhỏ hơn rất nhiều độ tan của sút ăn da, nên khi cho bay hơi thì natri clorua sẽ kết tinh trước và cho phép tách được sút ăn da ra khỏi hỗn hợp. Màng amiăng được dùng làm màng ngăn. Nếu không có màng ngăn, thì clo chạy sang vùng catôt và tác dụng với kiềm. Tùy thuộc vào nhiệt độ của chất điện phân và vào sự có mặt lâu của clo ở vùng catôt mà có thể thu được những hợp chất chứa oxi khác nhau của clo.

Ở catôt thủy ngân, các ion natri phóng điện, chứ không phải các ion hiđro. Điều này là do ở catôt thủy ngân hiđro âm điện hơn natri. Sau khi bị khử, natri hòa tan vào thủy ngân tạo thành hỗn hống. Natri hỗn hống được tháo từ bể điện phân sang một bể khác, ở đây nó tác dụng với nước tạo thành xút ăn da và hiđro. Để đẩy mạnh phản ứng phân hủy hỗn hống, người ta cho dòng điện chạy qua bể như thế nào để hỗn hống trở thành anôt. Giá thành của phương pháp này khá cao, nhưng kiềm natri hoặc kiềm kali thu được có độ tinh khiết cao.

Xút ăn da được dùng nhiều để tinh chế các sản phẩm dầu mỏ, dùng trong công nghiệp giấy và dệt, dùng khi sản xuất xà phòng, sợi nhân tạo, để chế tạo chất bán dẫn. Kiềm kali hầu như hoàn toàn có thể thay thế sút ăn da, nhưng nó đắt hơn nhiều, vì vậy chỉ dùng nó trong những trường hợp đặc biệt, ví dụ khi sản xuất xà phòng lỏng. Muối của natri và kali được dùng rộng rãi trong công nghiệp. Những muối quan trọng của natri là : muối ăn, xôđa, natri sunfat (đã nói ở trên).

Kali là nguyên tố cần thiết cho thức ăn của cây trồng. Trong đất thiếu kali cây cối phát triển rất chậm, mùa màng sẽ kém. Khoảng 90% muối kali khai thác được dùng làm phân bón.

§92. ĐỒNG

Đồng là nguyên tố mà loài người đã biết từ thời cổ xưa.

Trạng thái tự nhiên

Đồng tồn tại chủ yếu ở dạng hợp chất sunfua. Các quặng quan trọng nhất là *chancozit* Cu_2S, *pirit đồng (chancopirit)* $CuFeS_2$ và *bocnit* Cu_3FeS_3, chúng có trong thành phần của các quặng sunfua đa kim loại. Người ta ít gặp những hợp chất chứa oxi : *malachit* (đồng cacbonat bazơ) $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, *azurit* $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$ và *cuprit* Cu_2O.

Tính chất lí học

Đồng là kim loại màu đỏ, nóng chảy ở nhiệt độ 1083°C, sôi ở 2877°C. Đồng tinh khiết tương đối mềm, dễ kéo dài và dát mỏng. Các tạp chất làm tăng độ cứng của đồng. Đồng có độ dẫn điện và dẫn nhiệt rất cao. Các tạp chất asen và antimon làm giảm rất nhiều tính dẫn điện của đồng. Đồng tạo thành những hợp kim khác nhau.

Tính chất hóa học

Đồng thuộc số những kim loại kém hoạt động. Ở nhiệt độ thường nó phản ứng với oxi của không khí rất yếu và được phủ lớp oxit bảo vệ cho đồng không bị oxi hóa tiếp. Khi đốt nóng đồng bị oxi hóa hoàn toàn.

$$2Cu + O_2 = 2CuO.$$

Ở nhiệt độ thường clo khô không phản ứng với đồng, khi có hơi nước thì phản ứng xảy ra khá mạnh :

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2.$$

Khi đốt nóng đồng phản ứng khá mạnh với lưu huỳnh :

$$Cu + S = CuS.$$

Đồng chỉ tan trong axit là chất oxi hóa. Nó chỉ tan trong axit sunfuric đặc khi đun nóng và tan trong axit nitric nguội :

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O,$$

$$3Cu + 8HNO_3 \text{ loãng} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$Cu + 4HNO_3 \text{ đặc} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Điều chế

Quá trình điều chế đồng gồm một số giai đoạn. Đầu tiên đốt cháy quặng sunfua. Khi đó một phần đồng chuyển thành oxit :

$$4CuFeS_2 + 13O_2 = 4CuO + 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Sau đó chuyển hỗn hợp thành đồng (I) sunfua. Khi đó phải thêm than cốc và cát vào quặng đang cháy dở để tạo xỉ :

$$2CuO + FeS + C + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$$

hoặc

$$CuO + FeO + CuS + C + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO.$$

Tiếp đó là giai đoạn nấu luyện trong lò chuyển :

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2,$$

$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2.$$

Đồng thu được gọi là *đồng thô*.

Người ta làm sạch đồng bằng cách *tinh luyện*. Điện phân dung dịch đồng sunfat, anôt là thanh đồng, catôt là bản đồng nguyên chất. Khi cho dòng điện đi qua chất điện li, thì anôt đồng tan ra, còn đồng nguyên chất bám vào catôt.

Ứng dụng

Một lượng lớn đồng được dùng để sản xuất dây điện. Hợp kim của đồng được dùng để chế tạo thiết bị, chi tiết máy, sản xuất các vật dụng dùng trong sinh hoạt và trong mĩ nghệ.

Đồng oxit CuO

Đồng oxit có tính chất bazơ. Nó có thể tác dụng với axit và oxit axit :

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O,$$

$$CuO + SO_3 = CuSO_4.$$

Đồng oxit không tan trong nước. Khi đốt nóng với chất khử, nó tương đối dễ bị khử :

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O,$$

$$CuO + CO = Cu + CO_2,$$

Đồng oxit được điều chế bằng cách oxi hóa đồng khi đốt nóng hoặc nung đồng hiđroxit :

$$2Cu + O_2 = 2CuO,$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Trong thiên nhiên đồng oxit có trong sản phẩm phong hóa của một số quặng đồng. Nó được dùng để sản xuất thủy tinh và men, tạo chất màu xanh và màu lục (thủy tinh đồng - rubi), dùng làm chất oxi hóa trong phân tích hữu cơ và dùng trong y học.

Đồng hiđroxit $Cu(OH)_2$

Đồng hiđroxit thoát ra ở dạng kết tủa khi cho dung dịch kiềm (chứ không phải amôniac) tác dụng với muối đồng (II) :

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4.$$

Khi cho amôniac tác dụng với muối đồng (II) thì đầu tiên tạo ra đồng hiđroxit rất dễ tan trong amôniac dư do tạo thành *đồng amôniacat* :

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

$$\text{hoặc } Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Đồng amôniacat có màu xanh tím đậm, vì vậy nó được dùng để phát hiện những lượng nhỏ ion đồng (II) trong dung dịch. Phản ứng này được dùng trong hóa phân tích

Đồng hiđroxit thể hiện tính lưỡng tính rất yếu. Nó tan dễ dàng trong axit, nhưng trong dung dịch kiềm đặc nó tan rất khó.

Trong trường hợp thứ nhất tạo thành muối đồng, trong trường hợp thứ hai tạo thành *hiđroxocuprat* :

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4].$$

Đồng hiđroxit có thể bị khử đến đồng (I) oxit khi đun nóng với chất khử rất mạnh như : anđehit, đường, hiđrazin, hiđroxilamin v.v...

$$2Cu(OH)_2 + R - CHO \rightarrow Cu_2O + R - COOH + 2H_2O.$$

Đồng (I) oxit Cu_2O

Đồng (I) oxit chỉ có tính chất bazơ. Một số muối đồng (I) tan tốt, nhưng tương đối không bền và dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí.

Thường thường hợp chất bền của đồng (I) hoặc là hợp chất ít tan (Cu_2S, Cu_2O, Cu_2I_2), hoặc là phức chất ($Cu(NH_3)_2^+$ v.v...). Đồng (I) oxit được dùng để chế tạo bộ chỉnh lưu đồng oxit đối với dòng điện xoay chiều.

Khi hòa tan đồng (I) oxit trong oxiaxit như axit sunfuric, thì tạo thành muối đồng (II) và đồng :

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O.$$

và khi hòa tan trong axit halogenhiđric thì tạo thành muối đồng (I) :

$$Cu_2O + 2HCl = 2CuCl + H_2O.$$

Nhiều *muối đồng (II)* tan tốt trong nước nhưng bị thủy phân, vì vậy trong dung dịch phải luôn luôn có dư một lượng nhỏ axit. Sunfua CuS, cacbonat (cacbonat bazơ) $CuCO_3 . Cu(OH)_2$.

$0,5H_2O$, oxalat CuC_2O_4 và photphat $Cu_3(PO_4)_2$ là những muối đồng (II) không tan.

Trong dung dịch axit, muối đồng (II) có thể bị khử đến muối đồng (I) khi cho tác dụng với chất khử :

$$2CuSO_4 + 4KI = 2K_2SO_4 + Cu_2I_2 + I_2.$$

Dung dịch amôniac của muối đồng (I) có thể tác dụng với axetilen, tạo thành đồng axetilenua

$$CH \equiv CH + 2CuCl = Cu_2C_2 + 2HCl.$$

§93. BẠC

Bạc đã được loài người biết từ thời cổ xưa.

Trạng thái tự nhiên

Bạc không tạo thành những vỉa quặng riêng biệt, mà thường lẫn trong các quặng sunfua khác nhau, ở đó hoặc nó nằm ở dạng sunfua Ag_2S, hoặc ở dạng muối thio, như thioantimonit (III) Ag_3SbS_3, thioasenit (III) Ag_3AsS_3 v.v... Bạc cục thiên nhiên rất ít gặp.

Tính chất lí học

Bạc là kim loại trắng có ánh kim. Nó nóng chảy ở 960,8°C và sôi ở 2163°C. Khối lượng riêng của bạc bằng $10,5g/cm^3$. Bạc có tính dẫn điện và dẫn nhiệt tốt nhất trong tất cả các kim loại. Nó tạo thành hợp kim với nhiều kim loại.

Tính chất hóa học

Bạc là một trong những kim loại quý, không tác dụng trực tiếp với oxi. Nó có ái lực rất lớn với lưu huỳnh và mặc dầu đứng sau hiđro trong dãy điện thế nó vẫn phản ứng được với

hiđrosunfua, tạo thành bạc sunfua Ag_2S (các vật bằng bạc để lâu trong không khí có vết hiđrosunfua sẽ bị sạm đen lại). Bạc đẩy được hiđro ra khỏi axit iothiđric, tạo thành bạc iođua khó tan :

$$2Ag + 2HI = 2AgI + H_2.$$

Ở nhiệt độ cao, bạc có thể tác dụng với hiđroclorua :

$$2Ag + 2HCl = 2AgCl + H_2.$$

Khác với vàng, bạc tan được trong axit là chất oxi hóa :

$$Ag + 2HNO_3 \text{ đặc} = AgNO_3 + NO_2 + H_2O,$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 \text{ đặc} = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Khi bạc tiếp xúc với nước có chứa oxi thì một lượng rất nhỏ của nó sẽ chuyển vào dung dịch. Các ion bạc khử các vi sinh vật. Vì vậy nước đựng trong bình bạc sau một thời gian sẽ hoàn toàn vô trùng.

Điều chế

Bạc chứa trong quặng sunfua và quặng kẽm được tách ra ở dạng hợp chất kim loại với kẽm, hợp chất này nổi lên bề mặt kẽm hay chì nóng chảy. Bạc có trong quặng đồng, được tách ra cùng với các kim loại quý khi tinh luyện đồng ở dạng bùn điện phân. Đốt nóng hợp chất của kẽm với bạc và chưng cất để tách kẽm ra. Cặn bạc được nấu chảy với chì. Hợp kim của chì với bạc thu được được đốt nóng trong chén magiêzit. Ở đây chì bị oxi hóa và bị hấp thụ bởi bề mặt xốp của chén, còn bạc (hạt) ở lại trong chén. Quá trình này gọi là *phương pháp cupen*.

Ứng dụng

Bạc được dùng để đúc tiền, làm các dụng cụ gia đình, đồ trang sức, dụng cụ hóa nghiệm, dụng cụ y học, công tắc trong

các dụng cụ điện. Hợp chất của bạc được dùng để nhiếp ảnh, để tráng gương. Bạc còn được dùng để chế hợp kim và dùng trong kĩ thuật đúc điện.

Bạc oxit Ag_2O

Bạc oxit rất khó tan trong nước, tuy thế dung dịch của nó vẫn có phản ứng kiềm yếu. Nếu thêm nước muối halogenua có thể tạo với bạc muối không tan, thì lượng kiềm trong nước tăng lên :

$$Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-,$$

$$Ag_2O + H_2O + 2NaCl \rightleftharpoons 2Na^+ + 2AgCl \downarrow + 2OH^-.$$

Bạc oxit tan rất tốt trong dung dịch amôniac, tạo thành bạc amoniacat :

$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O.$$

Florua AgF, nitrat $AgNO_3$, clorat $AgClO_3$ và peclorat $AgClO_4$ là những muối bạc tan tốt. Sunfat Ag_2SO_4, axetat, CH_3COOAg và nitrit $AgNO_2$ tan kém hơn. Các muối bạc khác thực tế không tan. AgCl, AgBr tan trong dung dịch amoniac hay thiosunfat :

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O,$$

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr.$$

Bạc iođua, bạc sunfua tan trong dung dịch xianua :

$$Ag_2S + 4KCN = 2K[Ag(CN)_2] + K_2S.$$

Muối bạc có ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Hỗn hợp bạc nitrat và kali nitrat (1 phần khối lượng $AgNO_3$, 2 phần khối lượng KNO_3) được dùng trong y học và dùng để tráng gương.

Bạc halogenua rất nhạy với ánh sáng : dưới tác dụng của ánh sáng nó bị phân hủy thành bạc và halogen. Phản ứng này là cơ sở của kĩ thuật chụp ảnh. Kính ảnh, phim ảnh hay giấy ảnh được tráng một lớp nhũ tương mỏng chứa bạc halogennua (thường là AgBr). Khi cho ánh sáng tác dụng nhanh, thì một

phân bạc bromua bị phân hủy thành Ag và Br. Nếu rửa kính ảnh, phim ảnh hay giấy ảnh đó bằng thuốc hiện hình (dung dịch chứa chất khử), thì bạc sẽ bị khử nhanh hơn ở những chỗ được chiếu sáng, nghĩa là ở những nơi mà một phần bạc đã bị khử. Khi đó ảnh sẽ hiện lên. Để tránh sự phân hủy hoàn toàn bạc bromua, kính ảnh, phim ảnh được rửa tiếp bằng thuốc định hình là dung dịch thiosunfat, dung dịch này hòa tan bạc bromua dư.

Dung dịch amôniac của muối bạc tác dụng với axetilen, tạo thành bạc axetilennua không tan :

$$2AgNO_3 + CH \equiv CH \rightarrow Ag_2C_2 + 2HNO_3.$$

CHƯƠNG XIV

NHÓM TÁM CỦA HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ Đ.I. MENĐELEEP

§94. ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VIII

Nhóm tám gồm các nguyên tố phân nhóm sắt (sắt, coban, niken), các kim loại họ platin (ruteni, rođi, paladi, osmi, iriđi và platin) và các khí hiếm.

Sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong phân nhóm sắt có nhiều điểm giống sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong các phân nhóm chính, ví dụ phân nhóm asen hay phân nhóm gecmani : nếu đối với sắt bền nhất là hợp chất ở số oxi hóa +3, thì đối với niken bền nhất lại là hợp chất có số oxi hóa +2. Coban chiếm vị trí trung gian.

Trong giới hạn một bộ ba (Ru, Rh, Pd và Os, Ir, Pt), các kim loại họ platin ít giống nhau, tuy thế vẫn có thể chia chúng thành ba cặp các nguyên tố giống nhau : Ru - Os ; Rh - Ir và Pd - Pt. Số oxi hóa cực đại bằng +8 chỉ thể hiện ở ruteni và osmi trong các hợp chất RuO_4 và OsO_4. Số oxi hóa cực đại của các nguyên tố còn lại có khác nhau : +6 đối với sắt, +5 đối với iriđi và rođi, +4 đối với platin và paladi và +3 đối với coban và niken.

Tất cả các kim loại nhóm tám đều có khả năng hấp phụ các chất khí trên toàn bộ bề mặt, vì vậy chúng thường được dùng làm chất xúc tác cho các phản ứng khác nhau. Chẳng hạn, sắt được dùng làm chất xúc tác cho phản ứng tổng hợp amoniac, niken, paladi và platin xúc tác cho phản ứng hiđro hóa, các kim loại khác của họ platin xúc tác cho phản ứng oxi hóa.

Các kim loại nhóm tám dễ tạo thành hợp kim với nhau và với các kim loại khác.

Coban do nhà hóa học Thụy Điển Brantơ tìm thấy năm 1735. Khối lượng chủ yếu của coban được dùng trong luyện kim để sản xuất thép đặc biệt và hợp kim để chế tạo mũi khoan. Các mũi khoan làm bằng hợp kim này thay được một phần các mũi khoan bằng kim cương. Muối coban được dùng trong công nghiệp thủy tinh để tạo màu.

Niken do Cronxtet tìm thấy năm 1751. Niken được dùng để đúc tiền. Hiện nay niken được dùng trong luyện kim để tạo lớp mạ không gỉ crom - niken. Niken kim loại là chất xúc tác cho phản ứng hiđro hóa. Hợp kim chứa niken được dùng để chế tạo điện trở *(constantan)*, dây điện trở của các dụng cụ đun nóng *(nicrom)* v.v... Muối niken được dùng trong công nghiệp gốm sứ để tạo màu.

Nhờ có tính bền, nhiệt độ nóng chảy cao, tính chịu rèn tính trơ đối với môi trường ăn mòn, các kim loại họ platin được

dùng rộng rãi trong kĩ thuật. Platin thường được sử dụng nhiều nhất. Từ platin người ta chế tạo các điện cực, dụng cụ hóa nghiệm, dụng cụ phẫu thuật và đồ trang sức. Platin ở dạng lưới hoặc phủ lên amiăng *(amiăng platin)* được dùng làm chất xúc tác, để chế tạo cặp nhiệt điện đo nhiệt độ rất cao.

Hợp kim của iriđi với platin được dùng để chế tạo cặp nhiệt điện platin – platiniriđi và còn để chế tạo các dụng cụ phẫu thuật.

Cũng như iriđi, rođi được dùng để chế tạo cặp nhiệt điện và do rođi ít bay hơi nên có thể đo được nhiệt độ 1600 – 2000°C.

Paladi nhìn bề ngoài giống bạc. Nhờ có tính bền lớn, nên nó thường được dùng thay cho bạc, ví dụ, để sản xuất gương. Gương paladi không bị mờ và có khả năng phản chiếu rất lớn. Paladi thường thay thế vàng. Ở trạng thái hạt mịn *(muội paladi)* được dùng làm chất xúc tác.

Ruteni và osmi được dùng ở dạng nguyên chất và ở dạng hợp kim với platin, chủ yếu được dùng làm chất xúc tác cho các quá trình hóa học.

§95. SẮT

Sắt là một trong những kim loại được loài người biết từ thời cổ xưa. Người cổ Ai cập đã biết dùng sắt làm dụng cụ gia đình.

Trạng thái tự nhiên

Trong vỏ quả đất sắt chiếm 4,65% về khối lượng. Nó chỉ ở trạng thái tự do trong thiên thạch. Các khoáng vật chính của sắt là *manhetit* Fe_3O_4, *hematit* Fe_2O_3, *limonit* $2Fe_2O_3.3H_2O$, *xiderit* Fe_2CO_3 và *pirit* FeS_2. Sắt có trong thành phần của hầu hết các quặng đa kim loại và trong nhiều loại nham thạch.

Tính chất lí học

Sắt nguyên chất là kim loại có màu tráng bạc, nóng chảy ở nhiệt độ 1539°C. Nó có tính dẻo và tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, dễ dàng bị từ hóa và bị khử từ. Tính chất này của nó được sử dụng trong các máy phát điện, động cơ điện và nam châm điện.

Tính chất hóa học

Sắt có độ tinh khiết cao tương đối bền trong không khí, còn sắt thường chứa nhiều tạp chất sẽ bị gỉ nhanh trong không khí ẩm (bị ăn mòn) :

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

Sắt là kim loại tương đối hoạt động. Nó tác dụng tốt với clo và khi đun nóng nó tác dụng với oxi, cacbon và những phi kim khác :

$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ (sắt triclorua),

$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ (sắt từ oxit),

$3Fe + C = Fe_3C$ (sắt cacbua),

$Fe + S = FeS$ (sắt sunfua),

$2Fe + N_2 = 2FeN$ (sắt nitrua).

Sắt dễ tan trong axit clohiđric và axit sunfuric loãng

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2.$$

Ở nhiệt độ thường sắt không tan trong axit sunfuric đặc, còn khi đun nóng thì phản ứng tiến hành cho thoát ra khí SO_2 :

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Sắt tan tốt trong axit nitric loãng :

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O.$$

còn trong axit nitric đặc sắt bị thụ động hóa. Ở điều kiện thường sắt không tác dụng với nước, nhưng vì trong nước có oxi, nên sắt chứa tạp chất sẽ bị ăn mòn dần khi tiếp xúc lâu với nước.

Sắt đẩy được nhiều kim loại đứng sau nó trong dãy điện thế ra khỏi muối. Khi đó tạo thành muối sắt (II) nếu không có chất oxi hóa :

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu.$$

Hợp chất của sắt (II)

Sắt (II) oxit FeO có tính bazơ. Nó không phản ứng với nước, nhưng dễ tan trong axit :

$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O.$$

Khi hòa tan sắt (II) oxit trong axit nitric, thì tạo thành muối sắt (III), vì axit nitric là chất oxi hóa mạnh :

$$3FeO + 10HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 5H_2O.$$

Sắt (II) oxit có thể được điều chế bằng cách dùng cacbon monooxit khử sắt (III) oxit ở 500°C :

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2.$$

Muối sắt (II) là chất khử. Nếu nhỏ dung dịch kiềm vào dung dịch muối sắt (II), thì tạo thành *sắt (II) hiđroxit* màu trắng - lam nhạt :

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4.$$

Kết tủa bị sẫm lại một cách nhanh chóng, trở thành đen, và sau đó chuyển sang màu nâu. Sự biến đổi màu của kết tủa là do sắt bị oxi hóa bởi oxi đến số oxi hóa +3 và sắt (II) hiđroxit chuyển thành sắt (III) hiđroxit :

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

Trong môi trường axit, sắt (II) bị oxi hóa rất chậm, vì vậy các muối của nó có thể tồn tại khá lâu. *Sắt (II) sunfat* $FeSO_4 . 7H_2O$ và *sắt (II) clorua* $FeCl_2$ là những muối quan trọng nhất.

Sắt (II) sunfat được dùng để sản xuất thuốc nhuộm vô cơ, diệt sâu nấm trong nông nghiệp.

Sắt (II) clorua là hợp chất đầu để điều chế sắt nguyên chất.

Hợp chất của sắt (III)

Sắt (III) oxit là chất bột rắn màu đỏ nâu. Ở nhiệt độ cao nó chuyển thành gỉ vẩy sắt :

$$6Fe_2O_3 = 4Fe_2O_3 + O_2.$$

Sắt (III) oxit có tính lưỡng tính yếu, khi nung chảy với kiềm hay cacbonat kim loại kiềm thì nó tạo thành *ferit* :

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2.$$

Ferit của kim loại kiềm bị thủy phân hoàn toàn khi tiếp xúc với nước :

$$2NaFeO_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH.$$

Ferit của kim loại nặng được điều chế bằng cách thiêu kết bột sắt (III) oxit với oxit của kim loại nặng (niken, coban, mangan v.v...). Chúng là những chất rắn, giòn, được dùng trong kĩ thuật vô tuyến (ăng ten ferit, lõi ferit) :

Sắt (III) oxit tan tốt trong axit, tạo thành muối sắt (III) :

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O.$$

Các muối này bị thủy phân mạnh, vì vậy dung dịch của chúng có phản ứng axit mạnh. Chúng là các chất oxi hóa :

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl.$$

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl,$$

$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2.$$

Nếu thêm dung dịch kiềm hay amoniac vào dung dịch muối sắt (III), thì sẽ thoát ra kết tủa màu nâu *sắt (III) hidroxit*, nó không tan trong kiềm đặc nhưng dễ tan trong axit :

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl.$$

Còn nếu thêm dung dịch kali sunfoxianua KSCN hay amôni sunfoxianua NH_4SCN vào dung dịch muối sắt (III), thì tạo thành hợp chất màu đỏ, đó là *sắt (III) sunfoxianua* :

$$FeCl_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 + 3KCl.$$

Phản ứng này được dùng trong hóa phân tích để tìm muối sắt (III).

Điều chế sắt và gang

Sắt nguyên chất được điều chế bằng cách dùng hiđro khử sắt (III) oxit hay sắt (II) clorua :

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O,$$

$$FeCl_2 + H_2 = Fe + 2HCl.$$

Khối lượng chủ yếu của sắt được dùng không phải ở dạng nguyên chất, mà ở dạng hợp kim với cacbon và các chất phụ gia khác. Các hợp kim này được gọi là *gang* hoặc *thép*. Để sản xuất gang và thép người ta chế hóa quặng sắt có chứa sắt dưới dạng oxit. Quặng sunfua không dùng để sản xuất, vì lưu huỳnh tan vào sắt làm nó có tính giòn nóng.

Quá trình chế hóa quặng sắt được chia thành quá trình sơ cấp và quá trình thứ cấp. Ở quá trình sơ cấp chế hóa quặng sắt người ta thu được gang, chứa lượng cacbon lớn hơn 2,0%, còn ở quá trình thứ cấp thu được thép chứa lượng cacbon nhỏ hơn 2,0%.

Quá trình sơ cấp, nghĩa là sự *sản xuất gang*, được tiến hành trong *lò cao*.

Quá trình lò cao bao gồm sự khử các sắt oxit đến kim loại, sự tách lưu huỳnh và photpho, là những chất gây ra tính giòn nóng (lưu huỳnh) và giòn nguội (photpho). Người ta dùng than cốc để khử sắt oxit. Sự tách lưu huỳnh và photpho được tiến hành nhờ canxi oxit, nó tạo thành các muối với oxit lưu huỳnh và oxit photpho. Quá trình tách sẽ có hiệu quả hơn, nếu các chất phản ứng nằm ở trạng thái nóng chảy. Vì canxi oxit có nhiệt độ nóng chảy rất cao, nên thường thay nó bằng đá vôi thiên nhiên (ở nhiệt độ nóng chảy, đá vôi phân hủy tạo thành canxi oxit và khí cacbonic) và cát.

Nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp chứa canxi oxit, cát và canxi silicat thấp hơn rất nhiều. Hỗn hợp đá vôi và cát được

gọi là chất lỏng. Hỗn hợp quặng, than cốc và chất chảy được gọi là *liệu lò*. Liệu lò được pha trộn sao cho có thể thu được sắt chứa ít lưu huỳnh và photpho nhất. Gang nóng chảy nặng hơn chìm xuống dưới, còn tất cả các oxit không tan trong gang nóng chảy mà tan tốt trong canxi silicat nóng chảy sẽ nổi lên trên mặt ở dạng xỉ.

Lò cao có cấu trúc phức tạp, cao 27–31m, thành trong lát gạch chịu lửa, thành ngoài bọc thép.

Về mặt kết cấu, lò cao có dạng hai hình nón cụt có đáy liền nhau. Phần trên của lò cao được gọi là *thân lò*, miệng trên là cổ lò, phần giữa rộng nhất là *bụng lò*, phần dưới là *nồi lò*. Ở phần trên của nồi lò có những lỗ để thổi không khí vào gọi là *lỗ gió*.

Hình 39 là sơ đồ quá trình lò cao.

Sự nạp liệu vào thân lò cao được tiến hành qua cổ lò theo từng lớp : lớp quặng, lớp than cốc, lớp chất chảy. Ba lớp này (quặng, than cốc, chất chảy) được gọi là *mẻ liệu*. Ở phía dưới, qua lỗ gió người ta thổi liên tục không khí đã đốt nóng trước đến 600 – 800°C vào lò. Khi thổi không khí qua khối chất đã được đốt nóng trong lò cao, thì các quá trình hóa học sau đây sẽ xảy ra : oxi không khí phản ứng với cacbon, tạo thành khí cacbonic. Quá trình này cho thoát ra một lượng lớn nhiệt, vì vậy trong vùng lỗ gió nhiệt độ đạt đến 1800 – 1900°C. Khí cacbonic phản ứng với cacbon nung đỏ tạo thành cacbon monooxit, cacbon monooxit sẽ khử các sắt oxit đến sắt tự do :

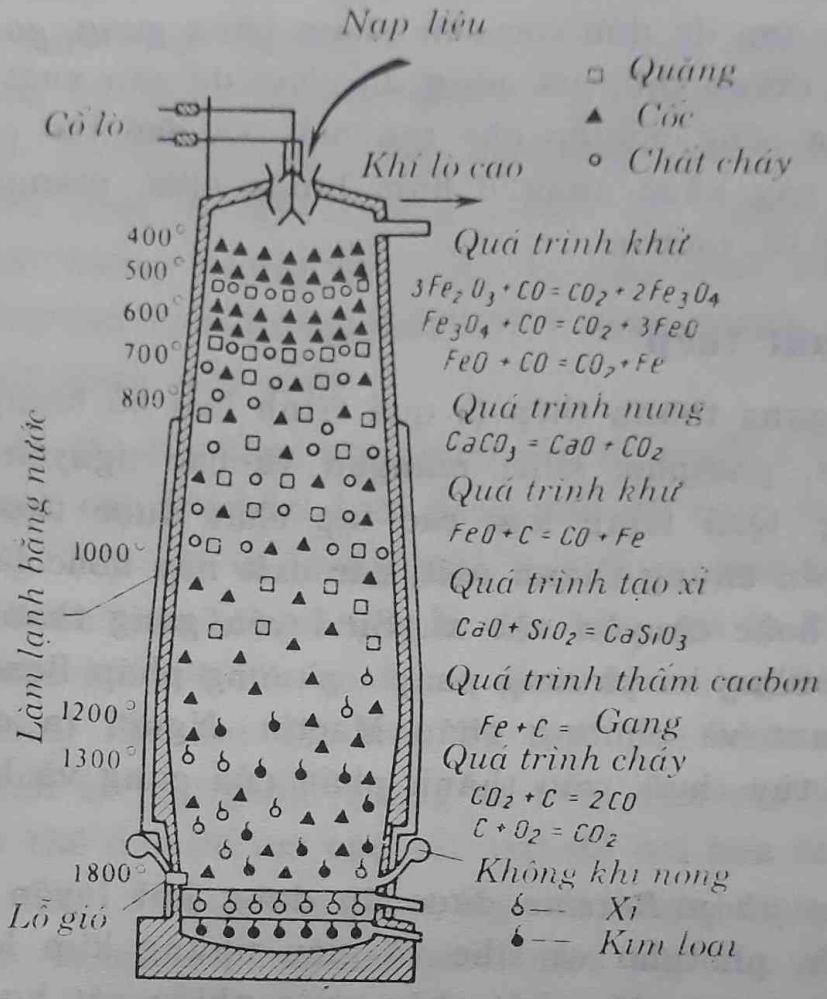
$$C + O_2 = CO_2,$$

$$CO_2 + C = 5CO,$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2,$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2.$$

Lò cao làm việc liên tục trong khoảng 10 năm, sau đó phải ngừng lại để đại tu.



Hình 39. Sơ đồ quá trình lò cao.

Đồng thời với sự khử các sắt oxit còn xảy ra sự tương tác của sắt với cacbon, tạo thành sắt cacbua Fe_3S và sắt cacbua này sẽ tan vào gang. Một phần cacbon còn lại ở dạng grafit. Nếu phần lớn cacbon trong gang nằm ở dạng cacbua, thì gang này được gọi là *gang trắng*. Nó rắn hơn, giòn và không gia công cơ học được. Còn nếu phần lớn cacbon nằm ở dạng grafit, thì gang này được gọi là *gang xám*. Nó mềm hơn, ít giòn hơn và dễ gia công cơ học.

Gang và xỉ định kì được tháo ra khỏi lò qua các máng đặc biệt. Nếu không khí giầu oxi, thì năng suất của lò tăng lên rất nhiều.

Trong các lò cao người ta điều chế được ba loại gang : *gang đúc* được dùng để đúc các sản phẩm bằng gang, *gang luyện* để luyện tiếp thành thép và *gang đặc biệt* để sản xuất các chi tiết dùng trong công nghiệp chế tạo máy và chế tạo công cụ. Các loại gang này khác nhau ở hàm lượng silic, mangan, photpho, lưu huỳnh và cacbon.

Sản xuất thép

Luyện gang thành thép là quá trình loại bỏ lượng dư cacbon, lưu huỳnh, photpho, silic, mangan và các nguyên tố khác ra khỏi gang. Quá trình loại các tạp chất được thực hiện bằng cách chuyển chúng thành oxit, các oxit này hoặc là bay đi (CO và CO_2), hoặc chuyển vào xỉ. Sự luyện gang thành thép được thực hiện bằng ba phương pháp : phương pháp Bexeme, phương pháp Tomat và phương pháp Mactin. Người ta chọn phương pháp nào tùy thuộc vào thành phần của gang và loại thép cần điều chế.

Phương pháp Bexeme được áp dụng khi luyện gang nghèo lưu huỳnh, photpho và silic và giàu những kim loại cần phải loại bỏ. Người ta lấy chất chảy chứa nhiều cát hơn canxi oxit. Chất chảy tạo thành xỉ có tính chất axit, vì vậy các oxit kim loại có tính bazơ và tạo được silicat với silic đioxit sẽ đi vào xỉ :

$$MnO + SiO_2 = MnSiO_3.$$

Các oxit của lưu huỳnh, photpho và silic mang tính axit nên không đi vào xỉ.

Phương pháp Tômat được áp dụng khi luyện gang chứa nhiều lưu huỳnh, photpho và silic. Chất chảy được lấy theo tính toán như thế nào để trong xỉ canxi oxit nhiều hơn silic oxit. Lúc đó tất cả các oxit mang tính chất axit đều đi hết vào xỉ, tạo với canxi oxit những muối tương ứng, còn các oxit kim loại không đi vào xỉ.

Các phương pháp luyện gang Bexeme và Tômat được thực hiện trong các lò đặc biệt, gọi là lò thổi. Lò thổi có dạng hình

quả lê. Gang lỏng được rót vào lò này, rồi thổi không khí dưới áp suất 4 - 5*atm* vào. Không khí đi qua gang nóng chảy sẽ oxi hóa cacbon và các chất tạp khác. Khí cacbonic và cacbon monooxit được không khí kéo theo, còn các oxit khác chuyển vào xỉ. Phương pháp lò thổi có năng suất cao, nhưng chỉ thu được thép chất lượng tương đối thấp, vì quá trình xảy ra với thời gian không lâu nên không điều chỉnh được thành phần của thép trong thời gian nấu chảy.

Phương pháp Mactin khác các phương pháp trước ở chỗ người ta sử dụng chất oxi hóa rắn dưới dạng các sắt oxit chứa trong quặng, trong gỉ vẩy sắt và trong *thép vụn (kim loại vụn)*. Quá trình Mactin được tiến hành trong lò đặc biệt, gọi là lò *Mactin*. Lò Mactin thuộc kiểu lò lửa quạt, nó được đốt nóng bằng ngọn lửa khi đốt cháy các khí đốt trên bề mặt của khối chất cần đốt nóng. Người ta nạp gang, quặng và thép vụn vào lò Mactin theo tỉ lệ như thế nào để oxi của sắt oxit đủ oxi hóa một lượng xác định tạp chất. Chất chảy được lấy với lượng như thế nào để xỉ thu được là xỉ axit hoặc xỉ bazơ, điều này tùy thuộc vào đặc điểm của các chất tạp cần loại bỏ. Quá trình nấu chảy kéo dài khoảng 5-6 giờ. Trong khoảng thời gian này phải định kì lấy mẫu thử thép nóng chảy, xác định thành phần của nó và đưa thêm vào những cấu tử cần thiết dưới dạng *hợp kim fero* (hợp kim của sắt với các kim loại và phi kim khác nhau, chẳng hạn niken, mangan, titan, molipđen vonfram, crom, silic v.v..) Thời gian nấu chảy lâu, cho phép sản xuất thép có thành phần xác định. Do dùng không khí giầu oxi, nên có thể đạt được nhiệt độ cao hơn và cho phép tăng cường quá trình nấu chảy và rút ngắn thời gian nấu chảy xuống còn 4 giờ.

Thép đặc biệt được nấu trong lò luyện dùng điện, lò này chỉ khác lò lửa quặt ở chỗ dòng điện là nguồn nhiệt. Trong lò luyện dùng điện có thể đạt được nhiệt độ cao hơn, vì vậy loại thép khó nóng chảy được nấu trong các lò này.

Tất cả các thép được phân loại dựa theo thành phần hóa học và dựa theo công dụng. Dựa theo thành phần hóa học, thép được chia thành thép chứa cacbon và thép đặc biệt (ngoài cacbon, lưu huỳnh, photpho, mangan và silic, là những nguyên tố cũng có trong thép chứa cacbon ra, thép đặc biệt còn chứa những nguyên tố *hợp kim hóa* như niken, crôm, vanađi, vonfram, v. v...). Các nguyên tố hợp kim hóa làm tăng chất lượng của thép. Chẳng hạn, crom làm tăng độ cứng, độ bền và chịu được tác dụng của axit, niken làm tăng độ bền cơ học và độ dẻo, vonfram làm tăng độ cứng, vanađi làm tăng tính dẻo và tính đàn hồi, titan làm tăng độ bền nhiệt, molipđen làm tăng cơ tính.

Dựa theo công dụng, thép được chia thành thép dụng cụ, thép xây dựng, thép kết cấu, thép chế tạo máy và thiết bị và thép có công dụng đặc biệt.

Dựa theo sự lẫn xỉ và tạp chất có hại, thép được chia thành thép thương phẩm, thép tốt, thép chất lượng cao.

Bằng cách gia công phụ, có thể nâng thêm chất lượng của các sản phẩm bằng thép. Muốn vậy, người ta áp dụng sự gia công nhiệt, sự thấm cacbon (sự hóa cứng bề mặt), sự thấm nitơ, sự mạ nhôm và tạo các lớp mạ chống ăn mòn khác. Ở sự gia công nhiệt, người ta lợi dụng tính chất của thép bị thay đổi cấu trúc khi thay đổi nhiệt độ. Nếu để nguội dần thép đã đốt nóng, thì cấu trúc tinh thể của nó bị thay đổi một cách đột ngột. Với cấu trúc đặc trưng ở nhiệt độ thấp, thép không đủ cứng và không đủ bền. Còn nếu làm lạnh đột ngột thép đã đốt nóng đến nhiệt độ cao, thì cấu trúc đặc trưng ở nhiệt độ cao vẫn còn được giữ lại. Quá trình này được gọi là *sự tôi nhiệt*. Đối với mỗi loại thép có các điều kiện tôi nhiệt của nó : tốc độ đốt nóng, mức độ đốt nóng, tốc độ làm nguội. Nếu đốt nóng thép đến nhiệt độ cao và làm lạnh chậm, thì nó mất các tính chất cơ học và trở nên mềm. Quá trình này được gọi là *sự ram thép*.

Sự thấm cacbon là quá trình điều chế sắt cacbua trên bề mặt sản phẩm ; sắt cacbua là chất có độ cứng cao. Sản phẩm này có sắt mềm ở giữa, còn trên bề mặt có cacbua rất cứng. Quá trình thấm cacbon được thực hiện bằng cách đốt nóng lâu sản phẩm trong khí quyển cacbon monooxit hoặc trong thùng đựng mùn cưa.

Sự thấm nitơ là quá trình tương tự sự thấm cacbon. Nó được thực hiện bằng cách đốt nóng lâu sản phẩm trong khí quyển amôniac.

Sự mạ nhôm là quá trình phủ nhôm lên bề mặt sản phẩm.

§96. KHÍ HIẾM*

Các khí hiếm – heli, neon, agon, kripton, xenon và radon trước đây được tách thành nhóm không. Gần đây người ta xếp chúng vào phân nhóm chính nhóm tám.

Khi nghiên cứu tỉ khối của các chất khí khác nhau, năm 1892 P.Pơlây nhận thấy rằng 1*l* nitơ điều chế bằng cách phân hủy hóa học hợp chất của nitơ có khối lượng 1,251*g*, còn 1*l* nitơ điều chế từ không khí có khối lượng 1,257*g*. Sự khác nhau ở chữ số thập phân thứ ba đã làm cho nhà thực nghiệm tinh thông này chú ý và đưa ông đến ý nghĩ rằng trong nitơ điều chế từ không khí phải có những chất khí chưa biết nào đấy. Sau khi tách oxi (bằng cách cho không khí đi qua đồng đốt nóng đỏ) và nitơ (cho đi qua magiê đốt nóng đỏ), người ta điều chế được một chất khí có thể tích bằng 1% thể tích không khí ban đầu, chất khí này không tham gia vào một phản ứng hóa học nào cả. Nó được gọi là *agon* (không hoạt động, hoặc trơ). Bằng cách như vậy người ta đã tìm ra được các khí hiếm. Sự phát minh này được gọi là "thắng lợi của chữ số thập phân thứ ba".

---

* Trước đây gọi là khí trơ.

Về sau người ta thấy rằng chất khí điều chế được là hỗn hợp của một số chất khí. Trong hỗn hợp này có cả heli, các vạch quang phổ của chúng được phát hiện năm 1868 trong quang phổ mặt trời. Khi đặt heli và agon vào nhóm không của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố theo trật tự tăng khối lượng nguyên tử của chúng, thì giữa chúng còn có chỗ trống. Đó là lí do để phải tìm tòi tiếp tục. Năm 1898 Ramzai đã tìm được *kripton* (ẩn giấu) và *neon* (mới). Khi chưng cất hỗn hợp các khí hiếm, Ramzai thấy rằng sau khi chưng cất agon, thì phần còn lại còn chứa một khí hiếm nữa và ông đặt tên cho nó là *xenon* (lạ). Về sau Rơzefo và Xôtđi đã phát hiện được thêm một khí hiếm nữa trong các sản phẩm phân hủy rađi và các ông gọi nó là *rađon*. Như vậy, nhóm không đã được lấp đủ.

Trạng thái thiên nhiên

Không khí chứa 0,934% agon, 0,00182% neon, 0,000542% heli, 0,000114% kripton và 0,0000087% xenon. Ngoài ra, các khí trơ còn có trong một số khí thiên nhiên. Chẳng hạn, trong một số khí mà các mỏ của chúng nằm ở vùng Bắc châu Mỹ hàm lượng heli đạt đến 7%. Nó còn chứa trong một số khí than đá. Theo các dữ kiện phân tích quang phổ, thì trên mặt trời có một lượng lớn heli.

Rađon chỉ có trong sản phẩm phân hủy các chất phóng xạ.

Tính chất lí học

Tất cả các khí hiếm đều không mầu và gồm các phân tử một nguyên tử. 1*l* nước ở 20°*C* hòa tan 8,8*ml* heli, 10,4*ml* neon và 33,6*ml* agon. Các khí hiếm có độ dẫn điện tương đối cao và phát sáng khi phóng điện : heli - mầu vàng, neon - mầu đỏ, agon - màu xanh, kripton - mầu hoa cà-lục nhạt, xenon - mầu tím, ra đon - mầu trắng rực rỡ. Các tính chất chủ yếu của khí hiếm được đưa ra ở bảng 9.

Bảng 9

Các tính chất chủ yếu của khí hiếm

Tính chất	Heli He	Neon Ne	Agon Ar	Kripton Kr	Xenon Xe	Radon Rn
Số thứ tự	2	10	18	36	54	86
Khối lượng nguyên tử	4,003	20,183	39,948	83,80	131,30	222
Khối lượng riêng *g/l*	0,178	0,899	1,7837	3,736	5,891	9,96
Nhiệt độ sôi, °C	−268,98	−246,03	−185,87	−152,90	−107,10	−65
Nhiệt độ nóng chảy, °C	−272,1	−248,6	−189,4	−156,9	−111,5	−75

Tính chất hóa học

Trước những năm sáu mươi của thế kỷ XX người ta cho rằng các khí hiếm không thể tạo thành các hợp chất hóa học, tuy từ lâu đã biết được sự tồn tại các hiđrat tinh thể của chúng. Năm 1962 Bactơlet đã điều chế được hợp chất hóa học $XePtCl_6$. Sau đó hóa học xenon đã được phát triển khá mãnh liệt. Hiện nay người ta đã điều chế được một số lớn các hợp chất florua và oxi nhị tố và tam tố của xenon : XeF_2, $XeF_2.2SbF_5$, XeF_4, $XeOF_2$, XeF_6, $CsXeF_7$, Cs_2XeF_8, XeO_3, XeO_4, XeO_6^{4-}. Tất cả các hợp chất này đều rất khó điều chế và tương đối kém bền. Các hợp chất florua bị thủy phân hoàn toàn :

$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF.$$

Chúng là những chất oxi hóa rất mạnh, vì khi chúng bị phân hủy, thì flo hoặc oxi sẽ thoát ra. Người ta còn điều chế được các kripton florua KrF_2 và $KrF_2.2SbF_5$. Đối với các khí hiếm còn lại, hiện nay chưa điều chế được các hợp chất hóa học.

Điều chế

Heli được điều chế từ khí thiên nhiên, dựa vào một đặc điểm là nó bị hấp thụ rất yếu bởi than hoạt tính đã được làm lạnh bằng không khí lỏng. Tính chất này cũng được sử dụng khi tách heli (và neon) từ không khí.

Agon được điều chế từ không khí. Muốn vậy, người ta cho oxi "thô" sau khi tách nitơ chứa khoảng 3% agon đi qua trên canxi cacbua đốt nóng. Oxi và nitơ bị hấp thụ, còn lại agon "thô". Khi chưng cất phân đoạn agon "thô", thì thu được kripton và xenon tinh khiết.

Radon được điều chế khi radi phân hủy phóng xạ.

Ứng dụng

Các khí hiếm được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và trong thực hành phòng thí nghiệm.

Heli được dùng để nạp khí cầu. Tuy heli nặng hơn hiđro hai lần, nhưng sức nâng tải của khí cầu nạp khí heli chỉ bằng 93% sức nâng tải của khí cầu nạp bằng hiđro. Heli không cháy.

Độ tan của heli ít phụ thuộc vào áp suất. Vì vậy người ta dùng nó thay nitơ để sản xuất "không khí heli" (hỗn hợp heli với oxi) dùng trong các công việc dưới nước và dưới mặt đất, cũng như để chữa bệnh suyễn và các bệnh phổi khác. Heli lỏng là chất lỏng lạnh nhất. Nó được sử dụng trong thời gian nghiên cứu ở các nhiệt độ siêu thấp.

Neon và agon được sử dụng trong công nghiệp điện cơ. Những ống phóng điện qua khí nạp neon và agon được sử dụng trong các đèn quảng cáo. Đèn neon được đặt trong đèn pha và trong các dụng cụ khác. Agon được dùng để tạo khí quyển trơ : trong thực hành phòng thí nghiệm, trong sự hàn điện và trong đèn điện. Do ít dẫn nhiệt, nên các đèn nạp kripton và xenon cho ánh sáng nhiều hơn khi tiêu tốn cùng một điện lượng và chuyển tải tốt hơn. Radon được sử dụng làm nguồn hạt α trong việc chữa bệnh bằng phương pháp rơnghen khi điều trị các khối u ác tính.

CHƯƠNG XV

KIM LOẠI

§97. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA KIM LOẠI

Tất cả các nguyên tố của hệ thống tuần hoàn Đ.I.Menđeleep đều được quy ước chia thành hai nhóm : kim loại và phi kim. Trong đa số trường hợp, kim loại là nguyên tố mà lớp electron ngoài cùng có một, hai hoặc ba electron hóa trị :

1. Tất cả các nguyên tố *s*, trừ hiđro và heli ;

2. Tất cả các nguyên tố *d* và *f* (ở mức năng lượng ngoài chúng có hai hoặc một electron hóa trị) ;

3. Các nguyên tố *p* của nhóm ba, trừ bo ;

4. Một số nguyên tố *p* của nhóm IV và nhóm V nằm ở các chu kì sáu và bẩy : thiếc, chì, antimon và bitmut ; ở lớp ngoài cùng chúng có bốn và năm electron hóa trị.

Việc phân chia thành kim loại và phi kim chỉ là quy ước. Chẳng hạn, kim loại gecmani có nhiều tính chất phi kim. Crom và nhôm là các kim loại điển hình, nhưng lại tạo được những hợp chất trong đó chúng thể hiện tính chất phi kim : $KAlO_2$ $KCrO_2$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$. Telu và iot là các phi kim điển hình, nhưng có một số tính chất vốn có của kim loại.

Nếu vạch một đường chéo qua bo và atatin trong bảng tuần hoàn Đ.I. Menđeleep, thì các phân nhóm chính nằm bên phải đường chéo là các phi kim, còn các phân nhóm chính nằm bên

trái đường chéo, các phân nhóm phụ và nhóm tám, trừ các khí hiếm, là các kim loại. Trong số 105 nguyên tố biết được hiện nay có 84 nguyên tố là kim loại.

Tính chất lí học

Trừ thủy ngân ra, ở điều kiện thường tất cả các kim loại đều là chất rắn. Ở trạng thái cục chúng có ánh kim, còn ở trạng thái nghiền nhỏ (bột) tất cả các kim loại, trừ magiê và nhôm, đều có mầu đen hoặc xám sẫm.

Các kim loại được chia thành kim loại nhẹ (khối lượng riêng dưới $5g/cm^3$) và kim loại nặng (khối lượng riêng lớn hơn $5g/cm^3$). Kim loại nhẹ gồm liti, natri, kali, magiê, canxi, xezi, nhôm, bari, còn kim loại nặng gồm kẽm, đồng, sắt, thiếc, chì, bạc, vàng v.v... Liti là kim loại nhẹ nhất, có khối lượng riêng $0,534g/cm^3$, còn osmi là kim loại nặng nhất, có khối lượng riêng $22,5g/cm^3$.

Kim loại có tính dẻo, tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt. Vàng là kim loại dẻo nhất, có thể dát được những lá vàng dầy $0,003mm$.

Từ kim loại người ta chế tạo những sản phẩm khác nhau bằng cách cán, dập, kéo dài.

Bạc có độ dẫn điện lớn nhất, sau đó là đồng, vàng, nhôm v.v...

Ở các nút mạng tinh thể của kim loại có các ion tích điện dương, còn giữa các nút có các electron chuyển động tự do (gọi là khí electron). Độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao của kim loại có liên quan với sự chuyển động tự do của các electron.

Các kim loại rất khác với nhau về độ cứng. Các kim loại mềm nhất là natri, kali và inđi, có thể cắt chúng bằng dao, còn kim loại cứng nhất là crom, có thể dùng nó để cắt thủy tinh.

Các kim loại được chia thành kim loại dễ nóng chảy và kim loại khó nóng chảy. Nhiệt độ nóng chảy của các kim loại dễ nóng chảy bằng : xêri, 28,5°C, gali 29,8°C, kali 62,3°C, natri

97,8°C, thiếc 231,85°C, chì 327,4°C. Nhiệt độ nóng chảy của các kim loại khó nóng chảy bằng : sắt 1539°C, platin 1773,5°C, crom 1903°C. Kim loại vonfram khó nóng chảy nhất, nó nóng chảy ở 3370°C.

Các kim loại được chia thành kim loại *đen* (sắt, mangan, crôm) và kim loại mầu (tất cả các kim loại còn lại). Về phần mình, các kim loại mầu được chia thành các phân nhóm dựa theo các dấu hiệu khác nhau : *nặng* (đồng, kẽm, chì, thủy ngân), *nhẹ* (kali, natri, magiê, nhôm), *hiếm* (liti, rubiđi, xezi, berili, molipđen, vonfram, ziriconi, hafni, vanađi, niobi, tantal v.v...), *đất hiếm* (scanđi, ytri, lantan và các lantanoit), *phân tán* (gali, inđi, tali và gecmani) *quý* (vàng, bạc, platin, paladi, rođi, iriđi, ruteni và osmi) và *phóng xạ* (rađi, thori, uran, actini và các actinoit).

Tính chất hóa học

Nếu các nguyên tử phi kim cho hoặc nhận electron, thì các nguyên tử kim loại chỉ cho electron, tạo thành các ion tích điện dương. Vì vậy chúng luôn luôn là chất khử.

Các nguyên tử kim loại cho electron các nguyên tử phi kim và các ion của các kim loại khác. Phản ứng của kim loại với phi kim tiến hành với tốc độ khác nhau và ở nhiệt độ khác nhau. Chẳng hạn, kim loại kiềm rất dễ bị oxi· không khí oxi hóa, trong khi đó sắt hoặc đồng chỉ bị oxi hóa mạnh khi đun nóng, vàng và các kim loại họ platin hoàn toàn không bị oxi hóa bởi oxi. Nhiều kim loại tạo được màng oxit trên bề mặt, màng này ngăn không để chúng bị oxi hóa tiếp tục.

Khả năng cho electron thể hiện không đồng đều ở các kim loại. Kim loại cho electron càng dễ, thì nó càng hoạt động, tương tác càng mạnh với phi kim và với ion của các kim loại khác. Dựa theo hoạt tính, có thể sắp xếp tất cả các kim loại thành dãy, dãy này được gọi là *dãy hoạt động*, hoặc *dãy điện*

thế. Giáo sư trường đại học tổng hợp Khác-cốp N.N. Bêkêtôp lần đầu tiên đã nghiên cứu hoạt tính của các kim loại, vì vậy dãy điện thế đôi khi còn được gọi là dãy Bêkêtôp. Dãy điện thế có dạng như sau (trong dãy không đưa ra tất cả các kim loại) :

... K ... Ca ... Na ... Mg ... Al ... Zn ... Fe ... Ni ... Sn ...
Pb ... H_2 ... Cu ... Ag ... Hg ... Au.

Hiđro cũng được xếp vào dãy điện thế, nó cho điện tử giống như kim loại, tạo thành ion tích điện dương :

Dựa vào dãy điện thế có thể rút ra ba kết luận chính về tính chất hóa học của các kim loại :

1) Mỗi kim loại đẩy được các kim loại khác nằm bên phải nó trong dãy điện thế ra khỏi các muối, và bản thân nó có thể bị đẩy bởi những kim loại nằm bên trái nó ;

2) Tất cả các kim loại nằm bên trái hiđro đều đẩy được hiđro ra khỏi axit (đều có thể tan trong axit, cho hiđro thoát ra), còn tất cả các kim loại nằm bên phải hiđro đều không đẩy được nó (chúng không tan trong axit không phải là chất oxi hóa) ;

3) Kim loại càng nằm về bên trái, thì càng hoạt động, là chất khử càng mạnh và các ion của nó càng khó bị khử.

Khi nhúng thanh kẽm vào dung dịch muối đồng, thì kẽm bị oxi hóa và chuyển vào dung dịch, còn các cation đồng bị khử đến đồng tự do thoát ra trên thanh kẽm. Trong trường hợp này các nguyên tử kẽm là chất khử, còn các ion đồng là chất oxi hóa :

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu.$$

Cũng có thể tiến hành phản ứng giữa các nguyên tử kẽm với các ion đồng khi không có sự tiếp xúc trực tiếp giữa chúng. Muốn vậy, người ta rót dung dịch kẽm sunfat vào một bình rồi nhúng thanh kẽm vào đó, rót dung dịch đồng sunfat vào một bình khác rồi nhúng thanh đồng vào dung dịch đó. Nối hai bình bằng một ống hình chữ U đựng chất điện li, ví dụ trong dung

dịch natri nitrat. Sự hòa tan kẽm và sự đẩy đồng ra sẽ không được bắt đầu chừng nào thanh kẽm và thanh đồng chưa được nối với nhau bằng dây dẫn. Sau khi nối, thanh kẽm bắt đầu được hòa tan, còn đồng bắt đầu thoát ra ở thanh đồng. Điện kế gắn trong mạch cho biết có sự chuyển động của electron từ kẽm sang đồng. Trong trường hợp này năng lượng của phản ứng oxi hóa – khử chuyển thành điện năng. Cặp điện cực như thế được gọi là *nguyên tố ganvani*.

Đối với nguyên tố ganvani có thể sử dụng hai kim loại không tan trong nước. Chúng được gọi là *cặp điện phân*. Các electron luôn luôn chuyển động từ kim loại hoạt động hơn đến kim loại kém hoạt động hơn.

Điều chế kim loại

Kim loại được gặp trong tự nhiên dưới dạng oxit, sunfua, sunfat, cacbonat, clorua, photphat và nitrat. Ở trạng thái tự do (tự sinh) chỉ có vàng, platin và đôi khi gặp thủy ngân, thiếc và một số kim loại kém hoạt động khác.

Ngành sản xuất kim loại được gọi là ngành *luyện kim*.

Các khoáng vật chứa những nguyên tố và các hợp chất của chúng, và thích hợp cho việc điều chế kim loại hoặc phi kim được gọi là *quặng*. Hàm lượng của một số kim loại trong quặng rất nhỏ, vì vậy các quặng này phải được làm giầu để làm nguyên liệu sản xuất kim loại.

Oxit là hợp chất thích hợp nhất để điều chế kim loại. Vì thế đầu tiên phải chuyển sunfua thành oxit bằng cách đốt sunfua trong các lò đặc biệt. Oxit thu được, được khử ở nhiệt độ cao bằng các chất khử khác nhau như than, than cốc, hiđro hoặc một số kim loại hoạt động (phương pháp nhiệt kim loại). Phương pháp này được gọi là phương pháp *hỏa luyện*. Đôi khi người ta hòa tan oxit trong axit và thu lấy chất điện li, để từ đó tách ra kim loại bằng cách điện phân. Phương pháp xử lí này đối với quặng được gọi là phương pháp *thủy luyện*.

Nhiều kim loại, đặc biệt là những kim loại tương tác tốt với nước hoặc nằm bên trái hiđro trong dãy điện thế, được điều chế bằng cách điện phân các muối nóng chảy của chúng.

Ứng dụng của kim loại

Ở dạng tinh khiết, kim loại ít khi được sử dụng, mà thường sử dụng các hợp kim của chúng.

Gang là hợp kim của sắt chứa nhiều hơn 2,0% cacbon, mangan, silic, photpho v.v... Gang cứng hơn sắt rất nhiều. Nó được sử dụng để chế tạo các chi tiết dạng khối của các máy khác nhau và dùng làm nguyên liệu để sản xuất thép.

Thép là hợp kim của sắt, chứa ít hơn 2,0% cacbon, crom, mangan, silic, niken và những chất phụ gia hợp kim hóa tạo cho phép tính cứng, tính chịu nóng và các tính chất quý khác. Thép là vật liệu chủ yếu trong ngành chế tạo máy, trong xây dựng và trong nhiều lĩnh vực khác của nền kinh tế quốc dân.

Đồng thau là hợp kim của đồng, chứa từ 10 đến 50% kẽm. Đồng thau được sử dụng rộng rãi trong ngành chế tạo động cơ.

Đồng thiếc là hợp kim của đồng, có thêm 20% thiếc. Đồng thiếc dùng để đúc rất tốt. Nó được sử dụng trong ngành chế tạo máy (ổ trục, vòng găng, van, và các thiết bị khác) và dùng để đúc đồ mĩ nghệ.

Constantan là hợp kim chứa khoảng 60% đồng, 39 - 40% niken và 1-2% mangan.

Mayso chứa khoảng 80% đồng và khoảng 20% niken.

Nicrom chứa khoảng 60% niken và khoảng 10% crom *Alumen* chứa khoảng 95% niken, 14 - 18% sắt và khoảng 18% crom. Nó có điện trở lớn và được dùng để chế tạo các dụng cụ đun nóng.

Cromen chứa khoảng 90% niken và khoảng 10% crom. Alumen chứa khoảng 95% niken, 1,8 - 2,5% nhôm. 1,8 - 2,2% mangan và 0,85 - 1,15% silic. Cromen và alumen được sử dụng rộng rãi để chế tạo các dụng cụ đo nhiệt độ.

Babit là hợp kim chứa khoảng 65% chì, 15 - 17% thiếc 15 - 17% antimon và khoảng 2% đồng. Babit được dùng để chế tạo ổ trục.

Dura là hợp kim của nhôm, chứa 3 - 5% đồng, khoảng 1% magiê và cũng từng ấy niken và mangan. Nó có cơ tính tốt và được sử dụng trong ngành chế tạo máy và máy bay.

Silumin chứa 86 - 88% nhôm và 12 - 14% silic. Nó có cơ tính tốt và được sử dụng để chế tạo các chi tiết khác nhau. Các chi tiết làm từ nó vẫn bền ở nhiệt độ 300°C.

Đối với các máy đo và máy phát tín hiệu người ta sử dụng các hợp kim dễ nóng chảy. Hợp kim chứa 36% bitmut, 28% chì, 6% cađimi và 30% thủy ngân nóng chảy ở 48°C.

NHỮNG VÍ DỤ GIẢI CÁC BÀI TOÁN MẪU

Bài toán. Làm nổ 75 *ml* hỗn hợp oxi và hiđro trong một bình kín. Sau khi đưa hỗn hợp khí về điều kiện ban đầu, thì thể tích của nó còn 30 *ml* (thể tích nước ngưng tụ là không đáng kể). Khí còn lại đốt cháy được. Xác định thành phần trăm của hỗn hợp ban đầu.

Giải.

Khi nổ, hiđro phản ứng với oxi tạo thành nước theo phương trình :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Theo phương trình phản ứng ta thấy từ ba thể tích hỗn hợp ban đầu (hai thể tích hiđro và một thể tích oxi) tạo thành nước ngưng tụ. Nếu thể tích giảm đi 3*ml*, thì 2*ml* hiđro đã phản ứng với 1*ml* oxi. Theo đầu bài, khí còn lại cháy được, nghĩa là ở đây đã lấy dư hiđro. Do phản ứng mà thể tích giảm đi 45*ml* (75 - 30 = 45). Điều này có nghĩa là trong hỗn hợp có 15*ml*

$\left(\frac{45}{3} = 15\right)$ hay 20% $\left(\frac{15 \cdot 100}{75} = 20\right)$ oxi và 60 *ml* (75 - 15 =60) hay 80% $\left(\frac{60 \cdot 100}{75} = 80\right)$ hiđro.

Bài toán. Khi chuyển hóa những thể tích bằng nhau của cacbonic và metan, thì thể tích của hỗn hợp tăng lên 1,8 lần. Hãy xác định mức độ chuyển hóa.

Giải. Phản ứng giữa khí cacbonic và metan xảy ra theo phương trình :

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2.$$

Theo phương trình phản ứng ta thấy khi chuyển hóa hoàn toàn (100%) một thể tích khí cacbonic và một thể tích khí metan thì tạo thành hai thể tích cacbon monooxit và hai thể tích hiđro, nghĩa là từ hai thể tích khí ban đầu thu được bốn thể tích sản phẩm phản ứng, nghĩa là thể tích tăng lên hai lần. Sự tăng thể tích 1,8 lần được gây ra bởi mức độ chuyển hóa bằng 90% $\left(\frac{100 \cdot 1,8}{2} = 90\right)$.

Bài toán. Để đốt cháy 68g hỗn hợp hiđro và cacbon monooxit cần 89,6*l* oxi (ở điều kiện chuẩn). Xác định thành phần phần trăm. (theo thể tích) của hỗn hợp ban đầu.

Giải. Cacbon monooxit và hiđro phản ứng với oxi theo phương trình

$$2CO + O_2 = 2CO_2,$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài có 89,6*l* hay 4*mol* $\left(\frac{89,6}{22,4} = 4\right)$ oxi phản ứng với hiđro và cacbon monooxit.

Từ các phương trình phản ứng ta thấy hai thể tích hiđro hay cacbon monooxit phản ứng với một thể tích oxi. Điều này có nghĩa là trong hỗn hợp có 8 *mol* (4.2 = 8) hiđro và cacbon

monooxit. Nếu gọi x là số phân tử gam cacbon monooxit trong hỗn hợp, thì số phân tử gam hiđro bằng $(8 - x)$. Từ đó :

$$28x + 2(8 - x) = 68$$
$$28x + 16 - 2x = 68$$
$$26x = 52$$
$$x = 2.$$

nghĩa là trong hỗn hợp có $2mol$, ứng với $2.28 = 56g$ hay $44,8l$ $(22,4 \cdot 2 = 44,8)$, hay 25% $\left(\frac{2 \cdot 100}{8} = 25\right)$ cacbon monooxit và 6 *mol* $(8 - 2 = 6)$ hay $12g$ $(2 \cdot 6 = 12)$ hay $134,4l$ $(22,4 \cdot 6 = 134,4)$, hay 75% $\left(\frac{6 \cdot 100}{8} = 75\right)$ hiđro.

Cách thứ hai. Nếu gọi x g là khối lượng cacbon monooxit, thì khối lượng hiđro trong hỗn hợp bằng $(68 - x)g$. Theo phương trình phản ứng, xg hay $\frac{x}{28}$ *mol* cacbon monooxit phản ứng với $\frac{x}{2 \cdot 28}$ *mol* hay $\frac{22,4 \cdot x}{56}$ l oxi, còn $(68 - x)g$, hay $\frac{68 - x}{2}$ *mol* hiđro phản ứng với $\frac{68 - x}{2 \cdot 2}$ *mol*, hay $\frac{22,4(68 - x)}{4}$ l oxi.

Từ đó

$$\frac{22,4x}{56} + \frac{22,4(68 - x)}{4} = 89,6$$
$$4x + 56(68 - x) = 4 \cdot 4 \cdot 56$$
$$x + 14(68 - x) = 4 \cdot 56$$
$$x + 952 - 14x = 224$$
$$13x = 728$$
$$x = 56g.$$

Như vậy trong hỗn hợp có $56g$, hay 2 *mol* $\left(\frac{56}{28} = 2\right)$,

hay 44,8*l* (2.22,4 = 44,8) cacbon monooxit và 12*g*(68 - 56 = 12), hay 6 *mol* $\left(\frac{12}{2} = 6\right)$ hay, 134,4*l* (6.22,4 = 134,4) hiđro. Thể tích của tất cả hỗn hợp là 179,2*l* (44,8 + 134,4 = 179,2). Do đó, trong hỗn hợp có 25% $\left(\frac{2 \cdot 100}{8} = 25 \text{ hay } \frac{44,8 \cdot 100}{179,2} = 25\right)$ cacbon monooxit và 75% $\left(\frac{6 \cdot 100}{8} = 75 \text{ hay } \frac{134,4 \cdot 100}{179,2} = 75\right)$ hiđro.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng cacbon monooxit trong hỗn hợp là *x*g, và thể tích oxi cần để đốt cháy cacbon monooxit là *y*l, thì khối lượng hiđro trong hỗn hợp bằng (68 - *x*)*g* và thể tích oxi cần để đốt cháy hiđro là (89,6 - *y*)*l*. Theo cách đặt như vậy và theo các phương trình đốt cháy hiđro và cacbon monooxit chúng ta có thể thiết lập hai tỉ lệ thức, từ đó thiết lập hai phương trình hai ẩn số :

56*g* CO phản ứng với 22,4*l* O_2

*x*g CO - - *y*l O_2

$$56y = 22,4x,$$

4*g* H_2 phản ứng với 22,4*l* O_2

(68 - *x*)*g* H_2 - - (89,6 - *y*)*l* O_2

$$4(89,6 - y) = 22,4\ (68 - x)$$

$$y = \frac{22,4x}{56}.$$

$$4\left(89,6 - \frac{22,4x}{56}\right) = 22,4(68 - x)$$

$$4\left(4 - \frac{x}{56}\right) = 68 - x$$

$$896 - 4x = 3808 - 56x$$

$$52x = 2912$$

$$x = 56.$$

Như vậy trong hỗn hợp có 56*g*, hay 2 *mol* $\left(\frac{56}{28} = 2\right)$, hay 44,8*l* (2 . 22,4 = 44,8) cacbon monooxit và 12*g* (68 - 56 = 12), hay 6*mol* $\left(\frac{12}{2} = 6\right)$, hay 134,4*l* (6 . 22,4 = 134,4) hiđro, nghĩa là 25% cacbon monooxit và 75% hiđro.

Bài toán. Làm nổ 100 *ml* hỗn hợp hiđro, oxi và nitơ trong một bình kín. Sau khi đưa hỗn hợp về điều kiện ban đầu và cho hơi nước ngưng tụ, thì thể tích của pha khí bằng 64*ml*. Thêm 100*ml* không khí vào hỗn hợp thu được và lại làm nổ. Thể tích của hỗn hợp khí thu được đã quy về điều kiện ban đầu bằng 128 *ml*. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp ban đầu.

Giải.

Làm nổ hỗn hợp chứa hiđro, oxi và nitơ, thì chỉ có hiđro phản ứng với oxi theo phương trình :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Nitơ trong điều kiện này không phản ứng với oxi. Theo đầu bài, thể tích của hỗn hợp giảm đi 36*ml* (100 - 64 = 36). Từ phương trình phản ứng ta thấy khi thể tích giảm đi 3*ml*, thì có 2*ml* hiđro đã phản ứng với 1 thể tích oxi, do đó khi thể tích giảm 36*ml* thì đã có 12*ml* $\left(\frac{36}{3} = 22\right)$ oxi và 24*ml* (36 - 12 = 24 hay $\frac{36 . 2}{3} = 24$) hiđro tham gia phản ứng. Trộn lẫn 64*ml* còn lại của khí với 100 *ml* không khí gồm 80*ml* nitơ và 20*ml* oxi, thì tạo thành 164*ml* (100 + 64 = 164) hỗn hợp khí. Sau khi làm nổ lại và đưa về điều kiện ban đầu, thể tích của hỗn hợp khí bằng 128 *ml*, nghĩa là đã giảm đi 36*ml* (164 - 128 =36). Như vậy có thêm 12*ml* oxi và 24*ml* hiđro tham gia phản ứng. Do đó trong 100*ml* hỗn hợp khí ban đầu có 12*ml* hay 12% oxi, 48*ml* (24 + 24 = 48) hay 48% hiđro và 40*ml* hay 40% nitơ.

Bài toán. Xác định nồng độ phần trăm của dung dịch natri sunfit, biết rằng 100*g* dung dịch này làm mất màu 100*ml* dung dịch iot 0,2*M*.

Giải. Natri sunfit phản ứng với iot theo phương trình :

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI.$$
$$126 \qquad 254$$

Cách thứ nhất. Trong 100 *ml* dung dịch 0,2*M* chứa 0,02 *ptg* (0,2 . 0,1 = 0,02) iot. Từ phương trình phản ứng ta thấy 1*mol* iot phản ứng với 1*mol* natri sunfit, và 0,02 *mol* iot phản ứng với 0,02*mol* hay 2,52*g* (0,02 . 126 = 2,52) natri sunfit. Vì lượng natri sunfit này chứa trong 100*g* dung dịch, nên nồng độ phần trăm của dung dịch là 2,52%.

Cách thứ hai. Vì dung dịch iot 0,2*M*, nên

trong 100*ml* dung dịch chứa 0,2 . 254*g* I_2.

do đó : 100*ml* – – – $x g I_2$

$$x = \frac{100 . 0{,}2 . 254}{1000} = 5{,}08g$$

Từ phương trình phản ứng của iot với sunfit ta thấy :

254*g* I_2 phản ứng với 126*g* Na_2SO_3

5,08 I_2 – – $x_1 g$ Na_2SO_3

$$x_1 = \frac{5{,}08 . 126}{254} = 2{,}52g.$$

Vì lượng natri sunfit này chứa trong 100*g* dung dịch, nên nồng độ phần trăm của dung dịch là 2,52%.

Bài toán. Để đốt cháy 2*l* hỗn hợp propan và butan cần dùng 10*l* oxi chứa 12% ozon. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp.

Giải. Phản ứng đốt cháy propan và butan xảy ra theo các phương trình :

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O,$$

$$2C_4H_{10} + 13O_2 = 8CO_2 + 10H_2O.$$

Trong 10*l* oxi ozon hóa chứa 88% oxi và 12% ozon, hay 8,8*l* oxi và 1,2*l* ozon. Ozon phân hủy theo sơ đồ :

$$2O_3 = 3O_2.$$

Từ sơ đồ ta thấy từ 2*l* ozon thu được 3*l* oxi, do đó từ 1,2*l* ozon tạo thành 1,8*l* $\left(\frac{1,2 \cdot 3}{2} = 1,8\right)$ oxi. Vì vậy 2*l* hỗn hợp propan và butan phản ứng với 10,6*l* (8,8 + 1,8 = 10,6) oxi.

Cách thứ nhất. Nếu trong hỗn hợp ban đầu có 2*l* propan thì nó cháy hết với 10*l* oxi, vì 1 thể tích propan phản ứng với 5 thể tích oxi. Mặt khác, 1 thể tích butan phản ứng với 6,5 thể tích $\left(\frac{13}{2} = 0,5\right)$ oxi, nghĩa là lớn hơn 1,5 thể tích so với thể tích oxi phản ứng với propan. Theo đầu bài, cứ 2*l* hỗn hợp phản ứng với 10,6*l*, hay nhiều hơn là 0,6*l* (10,6 - 10 = 0,6) so với thể tích cần thiết để phản ứng với 2*l* propan. Như vậy hỗn hợp có 0,4*l* $\left(\frac{0,6}{1,5} = 0,4\right)$, hay 26% $\left(\frac{0,4 \cdot 100}{2} = 20\right)$ butan và 1,6*l* (2 - 0,4 = 1,6), hay 80% $\left(\frac{1,6 \cdot 100}{2} = 80\right)$ propan.

Cách thứ hai. Để đốt cháy 2*l* butan cần 13*l* oxi. Theo đầu bài hỗn hợp ban đầu phản ứng với 10,6*l* oxi có nghĩa ít hơn thể tích cần thiết để đốt cháy 2*l* butan là 2,4*l*, và để đốt cháy 1*l* propan cần 1,5*l* (6,5 - 5 = 1,5) oxi ít hơn so với thể tích cần để đốt cháy 1*l* butan. Như vậy trong hỗn hợp có 1,6*l* $\left(\frac{2,4}{1,5} = 1,6\right)$ hay 80% $\left(\frac{1,6 \cdot 100}{2} = 80\right)$ propan, và 0,4*l* (2 - 1,6 = 0,4), hay 20% $\left(\frac{0,4 \cdot 100}{2} = 20\right)$ butan.

Cách thứ ba. Nếu gọi thể tích propan trong hỗn hợp là *xl* thì thể tích butan bằng (2 - *x*)*l*. Để đốt cháy propan cần 5*xl* oxi và để đốt cháy butan cần 6,5 (2 - *x*)*l* oxi Giải phương trình :

$$5x + 6{,}5\ (2 - x) = 10{,}6$$
$$5x + 13 - 6{,}5x = 10{,}6$$
$$1{,}5x = 2{,}4$$
$$x = 1{,}6l.$$

Như vậy trong hỗn hợp có $1{,}6l$, hay 80% propan, và $0{,}4l$, hay 20% butan.

Cách thứ tư. Nếu gọi thể tích propan trong hỗn hợp là xl còn thể tích oxi cần để đốt cháy nó là yl, thì thể tích butan bằng $(2 - x)l$ và thể tích oxi cần để đốt cháy nó bằng $(10{,}6 - y)l$. Dựa trên các dữ kiện đó theo các phương trình phản ứng đốt cháy propan và butan, ta thiết lập được hai tỉ lệ , từ đó thu được và giải hệ hai phương trình hai ẩn số :

để đốt cháy $1l$ C_3H_8 cần $5l$ O_2

– xl C_3H_8 – yl O_2

$$y = 5x,$$

để đốt cháy $2l$ C_4H_{10} cần $13l$ O_2

– $(2 - x)l$ C_4H_{10} – $(10{,}6 - y)l$ O_2

$$2(10{,}6 - y) = 13(2 - x)$$
$$2(10{,}6 - 5x) = 13(2 - x)$$
$$21{,}2 - 10x = 26 - 13x$$
$$3x = 4{,}8$$
$$x = 1{,}6l.$$

Như vậy, trong hỗn hợp có $1{,}6l$, hay 80% propan, và $0{,}4l$, hay 20% butan.

Bài toán. Khi đốt nóng muối Bectôlê, thì một phần muối phân hủy cho oxi thoát ra còn một phần tạo thành kali peclorat và kali clorua. Xác định khối lượng và thành phần các chất còn lại, nếu khi đốt nóng $44{,}1g$ muối Bectôlê thì thoát ra $6{,}72l$ oxi (ở điều kiện chuẩn).

Giải. Phản ứng phân hủy muối Bectôlê xảy ra theo các phương trình :

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \quad (1)$$
$$2.\ 122,5 \quad 2.74,5 \quad 3.22,4$$
$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4 \quad (2)$$
$$4.122,5 \quad 3.138,5$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài có 6,72*l* oxi thoát ra, hay 0,3 *mol* $\left(\frac{6,72}{22,4} = 0,3\right)$, hay 9,6*g* (0,3 . 32 = 9,6). Khối lượng các chất còn lại bằng 34,5*g*. Cho phân hủy 44,1*g* hay 0,36*mol* $\left(\frac{44,1}{122,5} = 0,36\right)$ muối Bectôlê. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy khi phân hủy 2*mol* muối Bectôlê thì thoát ra 3*mol* oxi và tạo thành 2*mol* kali clorua, còn nếu thoát ra 0,3*mol* oxi thì phải có 0,2*mol* muối Bectôlê phân hủy và tạo thành 0,2*mol* kali clorua.

Có nghĩa là từ 0,36*mol* muối Bectôlê có 0,2*mol* phân hủy cho thoát ra oxi và 0,16*mol* (0,36 - 0,2 = 0,16) phân hủy tạo thành kali peclorat và kali clorua. Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy khi phân hủy 4*mol* muối Bectôlê thì tạo thành 1*mol* kali clorua và 3*mol* kali peclorat, còn khi phân hủy 0,16*mol* muối Bectôlê thì tạo thành 0,04*mol* kali clorua và 0,12 *mol* kali peclorat. Như vậy, trong 34,5*g* chất rắn còn lại có 0,24*mol* (0,2 + 0,04 = 0,24) hay 17,88*g* (0,24 . 74,5) kali clorua và 0,12*mol* hay 16,62*g* (0,12 . 138,5 = 16,62) kali peclorat.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy :

67,2*l* O_2 thoát ra khi phân hủy 245*g* $KClO_3$

6,72*l* O_2 - - - *x*g -

$$x = \frac{245 . 6,72}{67,2} = 24,5g.$$

Vậy có 24,5*g* muối Bectôlê phân hủy cho thoát ra oxi và 19,6*g* (44,1 - 24,5 = 19,6) tạo thành kali peclorat và kali clorua. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy :

từ 245*g* $KClO_3$ tạo thành 149*g* KCl

Từ $24,5g$ $KClO_3$ tạo thành $x_1 g$ KCl

$$x_1 = \frac{149 \cdot 24,5}{245} = 14,9g.$$

Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy :

từ $490g$ $KClO_3$ tạo thành $74,5g$ KCl

$19,6g$ $KClO_3$ – – $x_2 g$ KCl

$$x_2 = \frac{74,5 \cdot 19,6}{490} = 2,98g.$$

Cũng từ phương trình phản ứng (2) ta thấy :

từ $490g$ $KClO_3$ tạo thành $415,5g$ $KClO_4$

– $19,6g$ $KClO_3$ – – $x_3 g KClO_4$

$$x_3 = \frac{415,5 \cdot 19,6}{490} = 16,62g.$$

Như vậy, từ $44,1g$ muối Bectôlê tạo thành $17,88g$ ($14,9 + 2,98 = 17,88$) kali clorua và $16,62g$ kali peclorat. Khối lượng của phần còn lại bằng $34,5g$ ($17,88 + 16,62 = 34,5$).

Bài toán. Khi đốt nóng $126,4g$ kali pemanganat thì thu được $6,72l$ oxi (ở điều kiện chuẩn). Xác định độ phân hủy của kali pemanganat và thành phần của chất rắn còn lại.

Giải. Sự phân hủy nhiệt của kali pemanganat xảy ra theo phương trình :

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2.$$
$$2.158 \qquad 197 \qquad 87 \qquad 22,4$$

Cách thứ nhất. Khi phân hủy $126,4g$, hay $0,8mol$ $\left(\frac{126,4}{158} = 0,8\right)$ kali pemanganat thì thoát ra $6,72l$, hay $0,3mol$ $\left(\frac{6,72}{22,4} = 0,3\right)$ oxi. Từ phương trình phản ứng ta thấy $1mol$ oxi thoát ra khi phân hủy $2mol$ kali pemanganat, tạo thành $1mol$ kali manganat và $1mol$ mangan đioxit, còn $0,3mol$ oxi thoát ra

khi phân hủy 0,6*mol* kali pemanganat, tạo thành 0,3*mol* kali manganat và 0,3*mol* mangan đioxit. Như vậy, từ 0,8 *mol* pemanganat có 0,6*mol* hay 75% $\left(\frac{0,6 \cdot 100}{0,8} = 75\right)$ phân hủy tạo thành 0,3*mol* hay 59,1*g* (0,3 . 197 = 59,1) kali manganat, 0,3*mol* hay 26,1*g* (0,3 . 87 = 26,1) mangan đioxit 0,2*mol* (0,8 - 0,6 = 0,2) hay 31,6*g*. (0,2.158 = 31,6) kali pemanganat không phân hủy.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng ta thấy :

22,4*l* O_2 thoát ra khi phân hủy 316*g* $KMnO_4$

6,72*l* O_2 - - - *x*g $KMnO_4$.

$$x = \frac{316 \cdot 6,72}{22,4} = 94,8g,$$

từ 316*g* $KMnO_4$ tạo thành 197*g* K_2MnO_4

94,8*g* $KMnO_4$ - - $x_1 g$ K_2MnO_4

$$x_1 = \frac{197 \cdot 94,8}{316} = 59,1g$$

từ 316 *g* $KMnO_4$ tạo thành 87*g* MnO_2

- 94,8 *g* $KMnO_4$ - - $x_2 g$ MnO_2

$$x_2 = \frac{87 \cdot 94,8}{316} = 26,1g.$$

Như vậy trong phần rắn còn lại có 59,1*g* kali manganat, 26,1*g* mangan đioxit và 31,6*g* (126,4 - 94,8 = 31,6) kali pemanganat không phân hủy. Mức độ phân hủy bằng 75% $\left(\frac{94,8 \cdot 100}{126,4} = 75\right)$.

Bài toán. Khi phân hủy 273,4*g* hỗn hợp kali clorat và kali penmanganat thì tạo thành 49,28*l* oxi (ở điều kiện chuẩn). Xác định thành phần của hỗn hợp ban đầu.

Giải. Sự phân hủy kali pemanganat xảy ra theo phương trình :

$$\underset{2.158}{2KMnO_4} = K_2MnO_4 + MnO_2 + \underset{22,4}{O_2} \qquad (1)$$

Mangan đioxit tạo thành xúc tác cho phản ứng phân hủy kali clorat thoát ra oxi theo phương trình :

$$\underset{2.122,5}{2KClO_3} = 2KCl + \underset{3.22,4}{3O_2} \qquad (2)$$

Cách thứ nhất. Khi phân hủy kali pemanganat và kali clorat thì thoát ra 49,28*l*, hay 2,2*mol* $\left(\frac{49,28}{22,4} = 2,2\right)$ oxi. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy khi phân hủy 2*mol* kali pemanganat thì thoát ra 1*mol* oxi, từ phương trình phản ứng (2) ta thấy khi phân hủy 2 *mol* kali clorat thì thoát ra 3 *mol* oxi. Nếu gọi số mol kali pemanganat là x, thì số mol oxi do nó phân hủy ra là $\frac{x}{2}$. Lượng oxi thoát ra khi phân hủy kali clorat bằng $\left(2,2 - \frac{x}{2}\right)$. Nó được tạo thành khi phân hủy $\frac{2}{3}\left(2,2 - \frac{x}{2}\right)$ *mol* kali clorat. Thiết lập và giải phương trình :

$$158x - 122,5 \cdot \frac{2}{3}(2,2 - x|2) = 273,4$$

$$948x + 1078 - 245x = 1640,4$$

$$703x = 562$$

$$x = 0,8.$$

Như vậy trong hỗn hợp có 0,8*mol* hay 126,4*g* (0,8.158 = 126,4) kali pemanganat và 147*g* (273,4 - 126,4 = 147) kali clorat.

Cách thứ hai. Nếu gọi khối lượng của kali pemanganat trong hỗn hợp là xg, thì khối lượng của kali clorat bằng $(273,4 - x)g$. Khi phân hủy xg, hay $\frac{x}{158}$ *mol*, kali pemanganat thì theo phương trình (1) sẽ tạo thành $\frac{x}{2 \cdot 158}$ *mol* hay $\frac{22,4x}{316}$ *l* oxi, và khi phân hủy $(273,4 - x)g$, hay $\frac{273,4 - x}{122,5}$ *mol* kali clorat thì theo phương trình (2) sẽ tạo thành $\frac{3(273,4 - x)}{2 \cdot 122,5}$ *mol* hay $\frac{22,4 \cdot 3(273,4 - x)}{245}$ *l*, oxi. Từ đó :

$$\frac{22,4x}{316} + \frac{67,2(273,4 - x)}{245} = 49,28$$

$$\frac{x}{316} + \frac{3(273,4 - x)}{245} = 2,2$$

$$245x + 948(273,4 - x) = 2,2 \cdot 245 \cdot 316$$
$$245x + 259183,2 - 948x = 170324.$$
$$703x = 88859,2$$
$$x = 126,4g.$$

Trong hỗn hợp có 126,4*g* kali pemanganat và 147*g* (273,4 - 126,4 = 147) kali clorat.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng của kali pemanganat là *xg* và thể tích oxi thoát ra do nó phân hủy *yl*, thì khối lượng kali clorat bằng (273,4 - *x*)*g* và thể tích oxi thoát ra do nó phân hủy bằng (49,28 - *y*)*l*. Dựa trên các dữ kiện này và các phương trình (1) và (2) chúng ta lập được hai tỉ lệ và sau đó lập được hai phương trình hai ẩn số :

Khi phân hủy 316*g* $KMnO_4$ thì thoát ra 22,4*l* O_2

xg $KMnO_4$ - - *yl* O_2

$$316y = 22,4x,$$

Khi phân hủy 245*g* $KClO_3$ thì thoát ra 67,2*l* O_2

(273,4 - *x*)*g* $KClO_3$ - (49,28 - *y*)*l* O_2

$$245(49,28 - y) = 67,2(273,4 - x)$$

$$y = \frac{22,4x}{316},$$

$$245\left(49,28 - \frac{22,4x}{316}\right) = 67,2(273,4 - x)$$

$$245\left(2,2 - \frac{x}{316}\right) = 3(273,4 - x)$$
$$170324 - 245x = 259183,2 - 948x$$
$$703x = 88859,2$$
$$x = 126,4g.$$

Như vậy, trong hỗn hợp có 126,4g kali pemanganat và 147g (273,4 - 126,4 = 147) kali clorat.

Bài toán. Để đốt cháy 2 tấn kẽm sunfua chứa 3% tạp chất không cháy, cần 6000m^3 không khí. Xác định thành phần của khí tạo thành.

Giải. Kẽm sunfua phản ứng với oxi của không khí tạo thành kẽm oxit và lưu huỳnh đioxit theo phương trình :

$$\underset{2.97}{2ZnS} + \underset{3.22,4}{3O_2} = \underset{}{2ZnO} + \underset{2.22,4}{2SO_2}.$$

Cách thứ nhất. Trong 2 tấn hay 2000 *kg* kẽm sunfua chứa 3%, hay 60*kg* (0,03.2000 = 60) tạp chất không cháy và 1940*kg* (2000 - 60 = 1940), hay 20*kilomol* $\left(\frac{1940}{97} = 20\right)$ kẽm sunfua. Trong 6000m^3 không khí chứa 1200m^3 (0,2.6000 = 1200), hay 53,57 *kilomol* $\left(\frac{1200}{22,4} = 53,57\right)$ oxi và 4800m^3 (0,8 . 6000 = 4800) nitơ. Từ phương trình phản ứng ta thấy 2 *kilomol* kẽm sunfua phản ứng với 3 *kilomol* oxi, tạo thành 2 *kilomol* kẽm oxit và 2 *kilomol* lưu huỳnh đioxit, còn 20 *kilomol* kẽm sunfua phản ứng với 30 *kilomol* oxi và tạo thành 20 *kilomol* lưu huỳnh đioxit. Như vậy, trong khí thu được chứa 4800m^3 nitơ, 20 *kilomol*, hay 448m^3 (20.22,4 = 448) lưu huỳnh đioxit và 23,57 *kilomol* (53,57 - 30 = 23,57), hay 528m^3 (23,57 . 22,4 = 528) oxi. Như vậy là tạo thành 5776m^3 (4800 + 448 + 528 = 5776) hỗn hợp khí chứa 83,10% $\left(\frac{4800 . 100}{5776} = 83,10\right)$ nitơ, 7,76% $\left(\frac{448 . 100}{5776} = 7,76\right)$ lưu huỳnh đioxit và 9,14% $\left(\frac{528 . 100}{5776} = 9,14\right)$ oxi.

Cách thứ hai. Trong kẽm sunfua ban đầu chứa 3% tạp chất không cháy và 97% ZnS, như vậy :

trong 100kg sunfua có 97kg ZnS

– 2000kg – – $x kg$ ZnS

$$x = \frac{97 . 2000}{100} = 1940\,kg.$$

Trong 6000m^3 không khí có 1200m^3 (0,2.6000 = 1200) oxi và 4800m^3 (6000 – 1200 = 4800) nitơ. Từ phương trình phản ứng ta thay

194kg ZnS phản ứng với 67,2m^3 O_2

1940kg ZnS – – $x_1 m^3$ O_2

$$x_1 = \frac{67,2 . 1940}{194} = 672 m^3.$$

Từ 194kg ZnS tạo thành 44,8m^3 SO_2

– 1940kg ZnS – – $x_2 m^3$ SO_2

$$x_2 = \frac{44,8 \times 1940}{194} = 448\,m^3.$$

Từ 1200m^3 oxi có 672m^3 phản ứng với kẽm sunfua, còn 528m^3 (1200 – 672 = 528) dư lại. Như vậy, tạo thành 5776m^3 (4800 + 448 + 528 = 5776) hỗn hợp khí chứa 83,10% $\left(\frac{4800 . 100}{5776} = 83,10\right)$ nitơ, 7,76% $\left(\frac{448 . 100}{5776} = 7,76\right)$ lưu huỳnh đioxit và 9,14% $\left(\frac{528 . 100}{5776} = 9,14\right)$ oxi.

Bài toán. Khi cho 20m^3 không khí có lẫn clo đi qua ống đựng kali bromua thì khối lượng kali bromua giảm đi 178mg. Xác định hàm lượng clo trong không khí (tính bằng mg/m^3).

Giải. Clo phản ứng với kali bromua theo phương trình :

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$
$$2.119 \quad 71 \quad 2.74,5 \quad 160$$

Cách thứ nhất. Theo phương trình phản ứng, khi thay thế hai *mili mol* brom bằng hai *mili mol* clo, thì khối lượng của

muối giảm đi $89mg$ (160 - 71 = 89). Theo đầu bài khối lượng của muối giảm đi $178mg$. Như vậy, lượng clo tham gia phản ứng là 2 mili mol $\left(\frac{178}{89} = 2\right)$, hay $2.71 = 142mg$. Hàm lượng clo trong không khí bằng 7,1 mg/m^3 $\left(\frac{142}{20} = 7{,}1\right)$.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng ta thấy :

Khối lượng muối giảm $89mg$ khi có $71mg$ Cl_2 tham gia phản ứng.

$$x = \frac{71 \cdot 178}{89} = 142\,mg.$$

Như vậy trong $20m^3$ không khí có $142mg$ clo, trong $1m^3$ có $7{,}1mg$ $\left(\frac{142}{20} = 7{,}1\right)$.

Bài toán. Người ta cho clo điều chế bằng cách chế hóa $696g$ mangan đioxit với axit clohiđric đặc đi qua $500ml$ dung dịch natri hiđroxit $4M$. Xác định nồng độ mol của các muối được tạo thành (sự biến đổi thể tích của dung dịch khi hòa tan clo không đáng kể).

Giải. Mangan đioxit phản ứng với axit clohiđric đặc theo phương trình :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \quad (1)$$
$$87 \qquad\qquad\qquad 71$$

Ở nhiệt độ thường clo phản ứng với kiềm theo phương trình :

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O.$$
$$71 \qquad 2.40 \qquad 58{,}5 \qquad 74{,}5$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài có $69{,}6g$ hay $0{,}8mol$ $\left(\frac{69{,}6}{87} = 0{,}8\right)$ mangan đioxit tham gia phản ứng. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy 1 *mol* mangan đioxit đẩy được $1mol$ clo nên 0,8 *mol* mangan đioxit đẩy được 0,8 *mol* clo. Theo đầu

bài, trong 0,5*l* dung dịch 4*M* chứa 2*mol* (0,5.4 = 2) natri hiđroxit. Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy 1*mol* phản ứng với 2*mol* natri hiđroxit, tạo thành 1*mol* natri clorua và 1*mol* natri hipoclorit, nên 0,8 *mol* clo tác dụng với 1,6*mol* natri hiđroxit tạo ra 0,8 *mol* natri clorua (2 - 1,6 = 0,4) natri hiđroxit. Lượng này chứa trong 0,5*l* dung dịch, nên trong 1*l* dung dịch phải chứa 2 lần lớn hơn. Do vậy nồng độ mol của natri clorua và natri hipoclorit là 1,6*M* và của natri hiđroxit là 0,8*Mn*.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy :

Khi 87*g* MnO_2 tham gia phản ứng thì thoát ra 71*g* Cl_2

- 69,6*g* MnO_2 - - - - $x g Cl_2$

$$x = \frac{71 \cdot 69,6}{87} = 56,8g.$$

Theo đầu bài có 0,5*l* dung dịch 4*M*, trong đó chứa 2*mol* (0,5 . 4 = 2), hay 80*g* (2.40 = 80) natri hiđroxit. Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy :

71*g* Cl_2 phản ứng với 80*g* NaOH

$56,8g Cl_2$ - - $x_1 g$ NaOH

$$x_1 = \frac{80 \cdot 56,8}{71} = 64g.$$

Như vậy có 64*g* natri hiđroxit phản ứng với clo và dư lại 16*g*, hay 0,4 *mol* $\left(\frac{16}{40} = 0,4\right)$.

Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy :

Từ $71g Cl_2$ tạo thành 58,5*g* NaCl

$56,8g$ Cl_2 - - $x_2 g$ NaCl

$$x_2 = \frac{58,5 \cdot 56,8}{71} = 46,8g,$$

Từ 71g Cl_2 tạo thành 74,5g NaClO

56,8g Cl_2 - x_3g NaClO

$$x_3 = \frac{74,5 \cdot 56,8}{71} = 59,6g.$$

Như vậy, trong 0,5*l* dung dịch được chứa 46,8*g* hay 0,8 *mol* $\left(\frac{46,8}{58,5} = 0,8\right)$ natri clorua, 59,6*g* hay 0,8*mol* $\left(\frac{59,6}{74,5} = 0,8\right)$ natri hipoclorit và 0,4*mol* natri hiđroxit, nên trong 1*l* dung dịch các lượng đó sẽ lớn hơn hai lần, nghĩa là nồng độ của natri clorua và natri hipoclorit là 1,6*M* và nồng độ của natri hiđroxit là 0,8*M*.

Bài toán. Xác định hàm lượng phần trăm của kali pemanganat trong muối, biết 10*g* muối tác dụng với dung dịch axit bromhiđric thì thu được 20*g* brom (coi như tất cả brom đã được thoát ra).

Giải. Phản ứng của kali pemanganat với axit bromhiđric xảy ra theo phương trình :

$$2KMnO_4 + 16HBr = 2MnBr_2 + 5Br_2 + 2KBr + 8H_2O.$$

2.158 5.160

Cách thứ nhất. Theo đầu bài có 20*g* hay 0,125*mol* $\left(\frac{20}{160} = 0,125\right)$ brom được tạo thành. Từ phương trình phản ứng ta thấy 5*mol* brom thoát ra nếu có 2*mol* pemanganat tham gia phản ứng, nên 0,125*mol* brom thoát ra nếu có 0,05*mol* $\left(\frac{0,125}{5} \cdot 2 = 0,05\right)$, hay 7,9*g* (0,05.158 = 7,9) pemanganat. Như vậy, trong 10*g* muối có 79% $\left(\frac{7,9 \cdot 100}{10} = 79\right)$ kali pemanganat.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng

800g Br_2 thoát ra khi 136g $KMnO_4$ tham gia phản ứng

20g Br_2 - *x*g $KMnO_4$ -

$$x = \frac{316 \cdot 20}{800} = 7,9g$$

Như vậy trong 10*g* muối có 7,9*g* kali pemanganat, nên trong 100*g* có 79 hay 79%.

Bài toán. Thêm dung dịch chứa 2,04*g* hiđrosunfua vào dung dịch chứa 10,8*g* đồng clorua, cho dung dịch thu được bay hơi hết.

Xác định thành phần của muối thu được.

Giải. Đồng clorua phản ứng với hiđrosunfua theo phương trình :

$$CuCl_2 + H_2S = CuS + 2HCl.$$
$$135 \quad 34 \quad 96$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, người ta trộn lẫn 10,8*g* hay 0,08 *mol* $\left(\frac{10,8}{135} = 0,08\right)$ đồng clorua với 2,04*g* hay 0,06 *mol* $\left(\frac{2,04}{34} = 0,06\right)$ hiđrosunfua. Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng 1 *mol* đồng clorua phản ứng với 1 *mol* hiđrosunfua, tạo thành 1 *mol* đồng sunfua và 2 *mol* hiđroclorua, nên 0,06 *mol* hiđrosunfua phản ứng với 0,06*mol* đồng clorua tạo thành 0,06 *mol* hay 5,76 *g* (0,06.96 = 5,76) sunfua và 0,12 *mol* hiđroclorua bay ra hết khi cho bay hơi. Vì vậy phần muối khô chứa 5,76*g* đồng sunfua và 0,02 *mol* (0,08 - 0,06 = 0,02) hay 2,7*g* (0,02 . 135 = 2,7) đồng clorua không tham gia phản ứng.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng ta thấy :

34*g* H_2S phản ứng với 135*g* $CuCl_2$

2,04*g* H_2S - *x*g $CuCl_2$

$$x = \frac{135 . 2,04}{34} = 8,1g.$$

135*g* $CuCl_2$ tạo thành 96*g* CuS

8,1*g* $CuCl_2$ - x_1*g* CuS

$$x_1 = \frac{96 . 8,1}{135} = 5,76g$$

hay

$34g$ H_2S tạo thành $96g$ CuS

$2,04g$ H_2S - - $x_1 g$ CuS

$$x_1 = \frac{96 \cdot 2,04}{34} = 5,76g$$

Như vậy, trong phần muối còn lại sau khi cho dung dịch bay hơi có $5,76g$ đồng sunfua và $2,7g$ $(10,8 - 8,1 = 2,7)$ đồng clorua không tham gia phản ứng. Hiđroclorua tạo thành sẽ bay hơi hết khi cô dung dịch.

Bài toán. Khi phân hủy $4,84g$ hỗn hợp natri hiđrocacbonat và kali hiđrocacbonat thì tạo thành $0,56l$ khí cacbonic (ở điều kiện chuẩn). Xác định thành phần hỗn hợp ban đầu và hỗn hợp thu được.

Giải. Sự phân hủy kali hiđrocacbonat và natri hiđrocacbonat xảy ra theo các phương trình :

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O, \quad (1)$$

$$2.100 \qquad 138 \qquad 22,4$$

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (2)$$

$$2.84 \qquad 106$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài khí cacbonic thoát ra là $0,56l$ hay $0,025$ *mol* $\left(\frac{0,56}{22,4} = 0,025\right)$. Từ các phương trình phản ứng (1) và (2) ta thấy trong cả hai trường hợp 1 *mol* khí cacbonic thoát ra khi phân hủy 2 *mol* kali hiđrocacbonat hay natri hiđrocacbonat. Như vậy trong hỗn hợp có $0,05$ *mol* $(2.0,025 = 0,05)$ kali hiđrocacbonat và natri hiđrocacbonat. Nếu gọi số *mol* kali hiđrocacbonat ở trong hỗn hợp là x, thì số *mol* natri hiđrocacbonat bằng $(0,05 - x)$. Chúng ta lập và giải phương trình :

$$100x + 84\ (0,05 - x) = 4,84$$

$$100x + 4,2 - 84x = 4,84$$

$$16x = 0{,}64$$

$$x = 0{,}04.$$

Như vậy, trong hỗn hợp có 0,04 *mol*, hay 4*g* (0,04.100 = 4) kali hiđrocacbonat và 0,01 *mol* (0,05 - 0,04 = 0,01) hay 0,84*g* (0,01 . 84 = 0,84) natri hiđrocacbonat. Từ các phương trình phản ứng (1) và (2) ta thấy rằng từ 2 *mol* kali hiđrocacbonat hay natri hiđrocacbonat tạo thành 1 *mol* kali cacbonat hay natri cacbonat, nên từ 0,04 *mol* kali hiđrocacbonat tạo thành 0,02*mol* hay 2,76*g* (0,02 . 138 = 2,76) kali cacbonat và từ 0,01*mol* natri hiđrocacbonat tạo thành 0,005 hay 0,53*g* (0,005 . 106 = 0,53) natri cacbonat. Vì vậy trong hỗn hợp ban đầu có 4*g* kali hiđrocacbonat và 0,84 *g* natri hiđrocacbonat và trong hỗn hợp thu được có 2,76*g* kali cacbonat và 0,53*g* natri cacbonat.

Cách thứ hai. Nếu gọi khối lượng kali hiđrocacbonat trong hỗn hợp là *xg*, thì khối lượng natri hiđrocacbonat bằng (4,84-*x*)*g*. Theo phương trình phản ứng (1) từ *xg*, hay $\frac{x}{100}$ *mol*, kali hiđrocacbonat thu được $\frac{x}{2.100}$ *mol*, hay $\frac{22{,}4\,x}{200}$ *l*, khí cacbonic và theo phương trình phản ứng (2), từ (4,84 - *x*)*g* hay $\frac{4{,}84-x}{84}$ *mol* natri hiđrocacbonat, thu được $\frac{4{,}84-x}{2.84}$ *mol*, hay $\frac{22{,}4(4{,}84-x)}{168}$ *l* khí cacbonic.

Từ đó ta có :

$$\frac{22{,}4x}{200} + \frac{22{,}4(4.84-x)}{168} = 0{,}56$$

$$\frac{x}{200} + \frac{4{,}84-x}{168} = 0{,}025$$

$$168\,x + 200\,(4{,}84 - x) = 0{,}025 \,.\, 200 \,.\, 168$$

$$168\,x + 968 - 200\,x = 840$$

$$32\,x = 128$$

$$x = 4g.$$

Như vậy, hỗn hợp ban đầu có $4g$, hay 0,04 *mol* $\left(\frac{4}{100} = 0{,}04\right)$, kali hiđrocacbonat và $0{,}84g$ $(4{,}84 - 4 = 0{,}84)$, hay 0,01 *mol*, $\left(\frac{0{,}84}{84} = 0{,}01\right)$ natri hiđrocacbonat. Theo phương trình phản ứng (1) từ 0,04 *mol* kali hiđrocacbonat tạo thành 0,02 *mol*, hay $2{,}76g$ $(0{,}02 \cdot 138 = 2{,}76)$, kali cacbonat và theo phương trình phản ứng (2) từ 0,01 *mol* natri hiđrocacbonat tạo thành 0,005 *mol*, hay 0,53 *g* $(0{,}005 \cdot 106 = 0{,}53)$, natri cacbonat.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng của kali, hiđrocacbonat trong hỗn hợp là x *g* và thể tích khí cacbonic thoát ra khi nó phân hủy là y *l*, thì khối lượng natri hiđrocacbonat bằng $(4{,}84 - x)g$ và thể tích khí cacbonic thoát ra khi nó phân hủy bằng $(0{,}56 - y)l$. Từ cách gọi này và dựa vào các phương trình (1) và (2) chúng ta lập được hai tỉ lệ, từ đó rút ra hệ hai phương trình hai ẩn số :

Khi phân hủy $200g$ $KHCO_3$ thoát ra $22{,}4l$ CO_2

– $x\,g$ $KHCO_3$ – yl CO_2

$$200y = 22{,}4x,$$

khi phân hủy 168 *g* $NaHCO_3$ thoát ra $22{,}4l$ CO_2

– $(4{,}84 - x)g$ $NaHCO_3$ – $(0{,}56 - y)l$ CO_2

$$y = \frac{22{,}4x}{200}.$$

$$168\left(0{,}56 - \frac{22{,}4x}{200}\right) = 22{,}4\,(4{,}84 - x)$$

$$168\left(0{,}025 - \frac{x}{200}\right) = 4{,}84 - x$$

$$168\,(5 - x) = 200\,(4{,}84 - x)$$

$$840 - 168x = 968 - 200x$$

$$32x = 128$$

$$x = 4g$$

Như vậy, trong hỗn hợp ban đầu có 4*g* kali hiđrocacbonat và 0,84*g* (4,84 - 4 = 0,84) natri hiđrocacbonat. Từ phương trình (1) ta thấy rằng

từ 200*g* $KHCO_3$ tạo thành 138*g* K_2CO_3

- 4*g* $KHCO_3$ - - $x_1 g K_2CO_3$

$$x_1 = \frac{138 . 4}{200} = 2,76g.$$

Từ phương trình (2) ta thấy :

từ 168 *g* $NaHCO_3$ tạo thành 106 *g* Na_2CO_3

0,84 *g* $NaHCO_3$ - x_2 *g* Na_2CO_3

$$x_2 = \frac{106 . 0,84}{168} = 0,53g.$$

Như vậy, trong hỗn hợp ban đầu có 4*g* kali hiđrocacbonat và 0,84*g* natri hiđrocacbonat và trong hỗn hợp thu được có 2,76*g* kali cacbonat và 0,53*g* natri cacbonat.

Bài toán. Khi cho 5,44 *g* hỗn hợp canxi cacbonat và magie cacbonat tác dụng với axit sunfuric thì thu được 7,6 *g* canxi sunfat và magie sunfat khan. Xác định thành phần của hỗn hợp ban đầu và hỗn hợp thu được.

Giải.

Canxi cacbonat và magie cacbonat phản ứng với axit sunfuric theo các phương trình :

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O, \quad (1)$$

100 136

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + CO_2 + H_2O \quad (2)$$

84 120

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, từ 5,44 *g* hỗn hợp canxi cacbonat và magie cacbonat thu được 7,6*g* canxi sunfat và magie sunfat, nghĩa là khối lượng của muối tăng 2,16 *g* (7,6 - 5,44 = 2,16). Vì khối lượng canxi và magie không bị thay đổi, nên sự tăng khối lượng chung là do thay thế ion cacbonat có khối lượng 60 bằng ion sunfat có khối lượng 96 - Khi chuyển 1 *mol* canxi cacbonat hay magie cacbonat thành sunfat, thì khối lượng hỗn hợp phải tăng 36g (96 - 60 - 36). Theo đầu bài, khối lượng hỗn hợp tăng 2,61g, có nghĩa là có 0,06 *mol* $\left(\frac{2,16}{36} = 0,06\right)$ canxi cacbonat và magie cacbonat tham gia phản ứng, tạo thành 0,06 *mol* hỗn hợp canxi sunfat và magie sunfat. Nếu gọi số *mol* canxi cacbonat hay canxi sunfat là x, thì số *mol* magie cacbonat hay magie sunfat trong hỗn hợp bằng $(0,06 - x)$. Từ đó ta có :

$$100x + 84(0,06 - x) = 5,44$$
$$100x + 5,04 - 84x = 5,44$$
$$16x = 0,4$$
$$x = 0,025$$

hay

$$136x + 120\ (0,06 - x) = 7,6$$
$$136x + 7,2 - 120x = 7,6$$
$$16x = 0,4$$
$$x = 0,025.$$

Như vậy, trong hỗn hợp các cacbonat có 0,025 *mol*, hay 2,5g (0,025 . 100 = 2,5), canxi cacbonat và 0,035 *mol* (0,06 - 0,025 = 0,035), hay 2,94 *g* (0,035 . 84 = 2,94), magie cacbonat, còn trong hỗn hợp các sunfat có 3,4 *g* (0,025 . 136 = 3,4) canxi sunfat và 4,2 *g* (0,035 . 120 = 4,2) magie sunfat.

Cách thứ hai. Nếu gọi khối lượng canxi cacbonat trong hỗn hợp là x *g*, thì khối lượng magie cacbonat bằng $(5,44 - x)g$. Từ

x g, hay $\frac{x}{100}$ mol, canxi cacbonat tạo thành $\frac{x}{100}$ mol, hay $\frac{136x}{100}$ g, canxi sunfat và từ $(5,44 - x)g$, hay $\frac{5,44-x}{84}$ mol, magie cacbonat tạo thành $\frac{5,44-x}{84}$ mol, hay $\frac{120(5,44-x)}{84}$ g, magie sunfat. Chúng ta lập và giải phương trình :

$$\frac{136x}{100} + \frac{120(5,44-x)}{84} = 7,6$$

$$136x.84 + 100 \cdot 120\ (5,44 - x) = 7,6 \cdot 100 \cdot 84$$

$$11424x + 65280 - 12000x = 63840$$

$$576x = 1440$$

$$x = 2,5g.$$

Như vậy trong hỗn hợp ban đầu có $2,5g$ canxi cacbonat và $2,94g$ $(5,44 - 2,5 = 2,94)$ magie cacbonat và trong hỗn hợp thu được có $3,4g$ $\left(\frac{136 \cdot 2,5}{100} = 3,4\right)$ canxi sunfat và $4,2g$ $\left(\frac{120 \cdot 2,94}{84} = 4,2\right)$ magie sunfat.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng của canxi cacbonat là x g và canxi sunfat là y g, thì khối lượng magiê cacbonat bằng $(5,44 - x)g$ và khối lượng magie sunfat bằng $(7,6 - y)g$. Từ đó, dựa vào các phương trình phản ứng (1) và (2) chúng ta lập được hai tỉ lệ và từ hai tỉ lệ này rút ra hệ hai phương trình hai ẩn số. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy :

từ 100 g $CaCO_3$ tạo thành 136 y $CaSO_4$

- xg $CaCO_3$ - - yg $CaSO_4$

$$100\ y = 136\ x.$$

Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy :

từ 84 g $MgCO_3$ tạo thành 120 g $MgSO_4$

- $(5,44 - x)g$ $MgCO_3$ $(7,6 - y)g$ $MgSO_4$

$$84\ (7{,}6 - y) = 120\ (5{,}44 - x)$$

$$y = \frac{136x}{100}.$$

$$84\left(7{,}6 - \frac{136x}{100}\right) = 120\ (5{,}44 - x)$$

$$63840 - 11424x = 65280 - 12000x$$

$$576x = 1440$$

$$x = 2{,}5g.$$

Như vậy, trong hỗn hợp ban đầu có 2,5*g* canxi cacbonat và 2,94*g* (5,44 - 2,5 = 2,94) magie cacbonat, còn trong hỗn hợp thu được có 3,4*g* $\left(\frac{136 \cdot 2{,}5}{100} = 3{,}4\right)$ canxi sunfat và 4,2*g* (7,6 - 3,4 = 4,2) magie sunfat.

Bài toán. Cho hỗn hợp những thể tích bằng nhau của oxi và khí sunfurơ đi qua thiết bị tiếp xúc. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp tạo thành, nếu khí sunfurơ bị oxi hóa 60%.

Giải. Để giải bài toán này cần phải lấy những thể tích xác định oxi và khí sunfurơ. Ví dụ chúng ta lấy 100 thể tích oxi và 100 thể tích khí sunfurơ.

Phản ứng giữa khí sunfurơ và oxi xảy ra theo phương trình :

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng 2 thể tích khí sunfurơ phản ứng với 1 thể tích oxi, tạo thành 2 thể tích anhiđrit sunfuric. Theo đầu bài, có 60%, hay 60 thể tích, khí sunfurơ phản ứng với 30 thể tích oxi tạo thành 60 thể tích anhiđric sunfuric. Từ 200 thể tích các khí lấy ban đầu tạo thành hỗn hợp khí gồm 60 thể tích anhiđrit sunfuric, 40 thể tích (100 - 60) khí sunfurơ và 70 thể tích (100 - 30 = 70) oxi. Thể tích chung của hỗn hợp thu được bằng 170 thể tích

(60 + 40 + 70 = 170). Trong các sản phẩm phản ứng có 35,29% $\left(\frac{60 \cdot 100}{170} = 35,29\right)$ anhiđrit sunfuric, 23,53% $\left(\frac{40 \cdot 100}{170} = 23,53\right)$ khí sunfurơ và 41,18% $\left(\frac{70 \cdot 100}{170} = 41,18\right)$ oxi.

Bài toán. Xác định thành phần và khối lượng các muối được tạo thành khi chế hóa 31*g* canxi photphat với 49*g* dung dịch axit sunfuric 32%.

Giải. Canxi photphat có thể phản ứng với axit sunfuric theo các phương trình :

$$\underset{310}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{98}{H_2SO_4} = \underset{2.136}{2CaHPO_4} + \underset{136}{CaSO_4} \qquad (1)$$

$$\underset{2.136}{2CaHPO_4} + H_2SO_4 = \underset{234}{Ca(H_2PO_4)_2} + CaSO_4 \qquad (2)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 = \underset{2.98}{2H_3PO_4} + CaSO_4 \qquad (3)$$

Cách thứ nhất. Trong 49*g* dung dịch 32% có $\frac{49 \cdot 32}{100} = 15,68g$ hay 0,16 *mol* $\left(\frac{15,68}{98} = 0,16\right)$ axit sunfuric, lượng axit này phản ứng với 31*g*, hay 0,1 *mol* $\left(\frac{31}{310} = 0,1\right)$, canxi photphat. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng 1 *mol* canxi photphat phản ứng với 1 *mol* axit sunfuric, tạo thành 2 *mol* canxi hiđrophotphat và 1 *mol* canxi sunfat, nên 0,1 *mol* canxi photphat phản ứng với 0,1 *mol* axit sunfuric tạo thành 0,2 *mol* canxi hiđrophotphat và 0,2 *mol* canxi sunfat. Từ phương trình (2) ta thấy rằng 1 *mol* axit sunfuric phản ứng với 2 *mol* canxi hiđrophotphat tạo thành 1 *mol* canxi đihiđrophotphat và 1 *mol* canxi sunfat, nên 0,06 *mol* (0,16 - 0,1 = 0,06) axit sunfuric

phản ứng với 0,12 *mol* canxi hiđrophotphat tạo thành 0,06 *mol* canxi đihiđrophotphat và 0,06 *mol* canxi sunfat. Như vậy, tạo thành 0,06 *mol* hay 14,04 *g* (0,06 . 234 = 14,04) canxi đihiđrophotphat, 0,08 *mol* (0,2 - 0,12 = 0,08), hay 10,88*g* (0,08 . 136 = 10,88) canxi hiđrophotphat, và 0,16 *mol* (0,1 + 0,06 = 0,16), hay 21,76*g* (0,16 . 136 = 21,76) canxi sunfat.

Cách thứ hai. Để giải bài toán này bằng phương pháp tỉ lệ, tốt nhất là dựa vào các phương trình phản ứng sau đây của canxi photphat với axit sunfuric :

$$\underset{310}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{98}{H_2SO_4} = \underset{2.136}{2CaHPO_4} + \underset{136}{CaSO_4} \quad (1)$$

$$\underset{2.98}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{234}{2H_2SO_4} = \underset{2.136}{Ca(H_2PO_4)_2} + 2CaSO_4 \quad (2)$$

$$\underset{}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{3.98}{3H_2SO_4} = \underset{2.98}{2H_3PO_4} + \underset{3.136}{3CaSO_4} \quad (3)$$

Theo đầu bài, 31*g* canxi photphat phản ứng với 15,68*g* axit sunfuric. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng :

310*g* $Ca_3(PO_4)_2$ phản ứng với 98*g* H_2SO_4

31*g* $Ca_3(PO_4)_2$ - *x*g H_2SO_4

$$x = \frac{98 . 31}{310} = 9,8g.$$

Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy rằng

310*g* $Ca_3(PO_4)_2$ phản ứng với 196*g* H_2SO_4

31*g* $Ca_3(PO_4)_2$ - - x_1*g* H_2SO_4

$$x_1 = \frac{196 . 31}{310} = 19,6g.$$

Từ các kết quả tính toán ta thấy rằng để chuyển photphat thành hiđrophotphat thì lượng axit sunfuric này nhiều, còn khi

chuyển photphat thành đihiđrophotphat thì lượng axit này lại không đủ. Như vậy, cần 9,8g axit sunfuric để chuyển canxi photphat thành canxi hiđrophotphat và 5,88g axit (15,68 - 9,8 = 5,88) để chuyển canxi hiđrophotphat thành canxi đihiđrophotphat. Từ phương trình (1) ta thấy :

từ 98g H_2SO_4 tạo thành 272g $CaHPO_4$

- 9,8g H_2SO_4 - x_2g $CaHPO_4$

$$x_2 = \frac{272 . 9,8}{98} = 27,2g$$

và

từ 98g H_2SO_4 tạo thành 136g $CaSO_4$

- 9,8g H_2SO_4 - x_3 $CaSO_4$

$$x_3 = \frac{136 . 9,8}{98} = 13,6g.$$

Từ phương trình (2) (của cách thứ nhất) ta thấy rằng

98 g H_2SO_4 phản ứng với 272g $CaHPO_4$

5,88g H_2SO_4 - - x_4 g $CaHPO_4$

$$x_4 = \frac{272 . 5,88}{98} = 16,32g,$$

từ 98g H_2SO_4 tạo thành 234 g $Ca(H_2PO_4)_2$

5,88g H_2SO_4 - - x_5 g $Ca(H_2PO_4)_2$

$$x_5 = \frac{234 . 5,88}{98} = 14,04g.$$

từ 98 g H_2SO_4 tạo thành 136 g $CaSO_4$

5,88g H_2SO_4 - x_6 g $CaSO_4$

$$x_6 = \frac{136 . 5,88}{98} = 8,16g.$$

Kết quả của phản ứng là tạo thành 14,04 *g* canxi đihiđrophotphat, 10,88*g* (27,2 - 16,32 = 10,88) canxi hiđrophotphat và 21,76*g* (13,6 + 8,16 = 21,76) canxi sunfat.

Bài toán. Khi chế hóa 15,32*g* hỗn hợp kali clorua và natri clorua với lượng dư axit sunfuric đặc, thì thu được 600 *ml* dung dịch axit clohiđric 0,4M. Xác định hàm lượng kali clorua và natri clorua trong hỗn hợp.

Giải. Phản ứng của natri clorua và kali clorua với lượng dư axit sunfuric đặc xẩy ra theo các phương trình :

$$KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCl \qquad (1)$$

74,5 36,5

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \qquad (2)$$

58,5 36,5

Trong 600 *ml* (0,6*l*) dung dịch axit clohiđric. 0,4 *M* có 0,24 *mol* (0,6 . 0,4 = 0,24), hay 8,76 *g* (0,24 . 36,5 = 8,76) hiđroclorua.

Cách thứ nhất. Theo đầu bài có 0,24 *mol* hiđroclorua được tạo thành từ kali clorua và natri clorua. Như vậy, trong hỗn hợp có 0;24 *mol* kali clorua và natri clorua. Nếu gọi số *mol* kali clorua là x, thì số *mol* natri clorua bằng $(0,24 - x)$. Chúng ta lập và giải phương trình tìm được lượng kali clorua :

$$74,5x + 58,5\ (0,24 - x) = 15,32$$

$$74,5x + 14,04 - 58,5x = 15,32$$

$$16x = 1,28$$

$$x = 0,08.$$

Trong hỗn hợp có 0,16 *mol* (0,24 - 0,08 = 0,16) hay 9,36*g* (0,16 . 58,5 = 9,36) natri clorua và 5,96*g* (0,08 . 74,5 = 5,96) kali clorua.

Cách thứ hai. Nếu trong hỗn hợp có x*g* kali clorua, thì lượng natri clorua có $(15,32 - x)$*g*. Từ x*g*, hay $\frac{x}{74,5}$ *mol*, kali clorua

thu được $\frac{x}{74,5}$ *mol*, hiđroclorua và từ (15,32 - *x*)*g*, hay $\frac{15,32-x}{58,5}$ *mol*, natri clorua thu được $\frac{15,32-x}{58,5}$ *mol*, hiđroclorua.

Từ đó ta có :

$$\frac{x}{74,5} + \frac{15,32-x}{58,5} = 0,24$$

$$58,5x + 74,5(15,32 - x) = 0,24 \cdot 58,5 \cdot 74,5$$

$$58,5x + 1141,34 - 74,5x = 1045,98$$

$$16x = 95,36$$

$$x = 5,96g.$$

Như vậy, trong hỗn hợp có 5,96*g* kali clorua và 9,36*g* (15,32 - 5,96 = 9,36) natri clorua.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng kali clorua trong hỗn hợp là *x g* và gọi khối lượng hiđroclorua được tạo thành từ kali clorua là *y*, thì khối lượng natri clorua bằng (15,32 - *x*)*g* và khối lượng của hiđroclorua được tạo thành từ natri clorua bằng (8,76 - *y*)*g*. Từ cách gọi này và theo các phương trình phản ứng (1) và (2) chúng ta lập được hai tỉ lệ và từ đó rút ra được hai phương trình hai ẩn số :

từ 74,5*g* KCl tạo thành 36,5*g* HCl

*x*g KCl - - *y*g HCl

$$74,5y = 36,5x,$$

từ 58,5*g* NaCl tạo thành 36,5*g* HCl

- (15,32 - *x*)*g* NaCl - - (8,76 - *y*)*g* HCl

$$58,5\ (8,76 - y) = 36,5\ (15,32 - x)$$

$$y = \frac{36,5x}{74,5}$$

$$58,5\left(8,76 - \frac{36,5x}{74,5}\right) = 36,5\ (15,32 - x)$$

$$58,5\ (652,62 - 36,5x) = 2719,25\ (15,32 - x)$$
$$38178,27 - 2135,25x = 41658,91 - 2719,25x$$
$$584x = 3480,64$$
$$x = 5,96g.$$

Trong hỗn hợp có 5,96*g* kali clorua và 9,36*g* (15,32 - 5,96 = 9,36) natri clorua.

Bài toán. Thêm 300*ml* dung dịch chứa 51*g* bạc nitrat vào 200*ml* dung dịch chứa 23,8*g* kali bromua. Lọc kết tủa được tạo thành ra. Xác định nồng độ *mol* của muối trong nước lọc.

Giải. Phản ứng của kali bromua với bạc nitrat xẩy ra theo phương trình :

$$KBr + AgNO_3 = KNO_3 + AgBr.$$
$$119 \quad 170 \quad 101 \quad 188$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài người ta trộn 23,8*g*, hay 0,2 *mol* $\left(\frac{23,8}{119} = 0,2\right)$, kali bromua với 51*g* hay 0,3 *mol* $\left(\frac{51}{170} = 0,3\right)$, bạc nitrat. Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng 1 *mol* kali bromua phản ứng với 1 *mol* bạc nitrat, tạo thành 1 *mol* kali nitrat và 1 *mol* bạc bromua, nên 0,2 *mol* kali bromua phản ứng với 0,2 *mol* bạc nitrat tạo thành 0,2 *mol* kali nitrat và 0,2 *mol* bạc bromua. Như vậy, trong 0,5*l* (0,2 + 0,3 = 0,5) nước lọc thu được chứa 0,2 *mol* kali nitrat và 0,2 *mol* (0,3 - 0,2 = 0,1) bạc nitrat. Trong 1*l* dung dịch này phải chứa lượng muối lớn hơn hai lần, nghĩa là dung dịch kali nitrat có nồng độ 0,4*M* và dung dịch bạc nitrat có nồng độ 0,2*M*.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng :

119*g* KBr phản ứng với 170*g* $AgNO_3$
23,8*g* KBr - - *x*g $AgNO_3$

$$x = \frac{170 \cdot 23,8}{119} = 34g,$$

từ 119*g* KBr tạo thành 101*g* KNO_3

- 23,8*g* KBr - - x_1 *g* KNO_3

$$x_1 = \frac{101 \cdot 23,8}{119} = 20,2g.$$

Như vậy, trong 0,5*l* nước lọc chứa 20,2*g*, hay 0,2 *mol* $\left(\frac{20,2}{101} = 0,2\right)$, kali nitrat và 17*g* (51 - 34 = 17), hay 0,1 *mol* $\left(\frac{17}{170} = 0,1\right)$, bạc nitrat. Trong 1*l* dung dịch này phải chứa lượng muối lớn hơn hai lần, nghĩa là dung dịch kali nitrat có nồng độ 0,4*M* và dung dịch bạc nitrat có nồng độ 0,2*M*.

Bài toán. Thêm 44*g* natri hiđroxit vào dung dịch chứa 39,2*g* axit photphoric và cô cạn dung dịch thu được. Xác định lượng muối được tạo thành.

Giải. Sự trung hòa axit photphoric bằng natri hiđroxit xảy ra từng nấc theo các phương trình :

$$\underset{98}{H_3PO_4} + \underset{40}{NaOH} = \underset{120}{NaH_2PO_4} + H_2O, \qquad (1)$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH = \underset{142}{Na_2HPO_4} + H_2O, \qquad (2)$$

$$Na_2HPO_4 + NaOH = \underset{164}{Na_3PO_4} + H_2O \qquad (3)$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, 39,2*g* hay $\frac{39,2}{98} = 0,4$ *mol* axit photphoric phản ứng với 44*g* hay $\frac{44}{40} = 1,1$ *mol* natri hiđroxit. Từ những số liệu trên ta thấy để thu được 0,4 *mol* natri hiđrophotphat cần 0,8 *mol* natri hiđroxit và để thu được

0,4 *mol* natri photphat cần 1,2 *mol*. Vì natri hiđroxit được lấy là 1,1 *mol*, nên tất cả axit photphoric đều chuyển thành hiđrophotphat (0,4 *mol*). Một phần hiđrophotphat này phản ứng với 0,3 *mol* NaOH (1,1 - 0,8 = 0,3) và theo phương trình (3) thì tạo thành 0,3 *mol*, hay 49,2*g* (0,3 . 164 = 49,2), photphat. Còn lại 0,1 *mol* (0,4 - 0,3 = 0,1), hay 14,2*g* (0,1 . 142 = 14,2) natri hiđrophotphat không bị biến đổi.

Như vậy trong phần muối còn lại sau khi cô cạn có 49,2*g* natri photphat và 14,2*g* natri hiđrophotphat.

Cách thứ hai. Để giải bài toán này bằng phương pháp tỉ lệ, tốt nhất nên dựa vào các phương trình phản ứng trung hòa axit photphoric bằng natri hiđroxit :

$$H_3PO_4 + \underset{2.40}{2NaOH} = Na_2HPO_4 + 2H_2O, \qquad (4)$$

$$H_3PO_4 + \underset{3.40}{3NaOH} = Na_3PO_4 + 3H_2O \qquad (5)$$

Theo đầu bài, 39,2*g* axit photphoric phản ứng với 44*g* natri hiđroxit. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng

98*g* H_3PO_4 phản ứng với 40*g* NaOH

39,2*g* H_3PO_4 - - *x g* NaOH

$$x = \frac{40 \cdot 39,2}{98} = 16g.$$

theo phương trình phản ứng (4) :

98*g* H_3PO_4 phản ứng với 80*g* NaOH

39,2*g* H_3PO_4 - - $x_1 g$ NaOH

$$x_1 = \frac{80 \cdot 39,2}{98} = 32g.$$

Từ phương trình phản ứng (5) :

98*g* H_3PO_4 phản ứng với 120*g* NaOH

39,2g H_3PO_4 phản ứng với x_2g NaOH

$$x_2 = \frac{120 \cdot 39,2}{98} = 48g.$$

Các phép tính trên cho thấy rằng lượng natri hiđroxit (44g) không đủ để chuyển axit photphoric thành natri photphat (48g) nhưng lại lớn hơn lượng cần thiết để chuyển nó thành hiđrophotphat (32g). Như vậy cần 32g natri hiđroxit để chuyển axit photphoric thành natri hiđrophotphat và 12g (44 - 32 = 12) natri hiđroxit để chuyển hiđrophotphat thành natri photphat theo phương trình phản ứng (3). Theo phương trình phản ứng (4)

từ 80g NaOH tạo thành 142g Na_2HPO_4

- 32g NaOH - x_3g Na_2HPO_4

$$x_3 = \frac{142 \cdot 32}{80} = 56,8g.$$

Từ phương trình phản ứng (3) ta thấy rằng

40 g NaOH phản ứng với 142g Na_2HPO_4

12g NaOH - - x_4g Na_2HPO_4

$$x_4 = \frac{142 \cdot 12}{40} = 42,6g.$$

từ 40g NaOH tạo thành 164g Na_3PO_4

12g NaOH - - x_5g Na_3PO_4

$$x_5 = \frac{164 \cdot 12}{40} = 49,2g.$$

Như vậy, có 49,2g natri photphat và 14,2g (56,8 - 42,6 = 14,2) natri hiđrophotphat được tạo thành.

Bài toán. Để hòa tan 40g hỗn hợp nóng chảy photpho và canxi phải dùng hết 690 ml dung dịch axit clohiđric 2M. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp trước và sau khi nấu chảy.

Giải. Khi nấu chảy canxi phản ứng với photpho theo phương trình :

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2, \quad (1)$$
$$3.40 \quad 2.31 \quad 182$$

Khi chế hóa hỗn hợp nóng chảy bằng axit clohiđric, thì canxi photphua thu được và canxi dư nếu có sẽ phản ứng theo phương trình :

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3 \quad (2)$$
$$6.36,5 \quad 3.111$$

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2 \uparrow \quad (3)$$
$$40 \quad 2.36,5 \quad 111$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, để hòa tan hỗn hợp nóng chảy cần dùng hết 0,69*l* dung dịch axit clohiđric 2*M* chứa 0,69.2 = 1,38 *mol* hiđroclorua. Vì 1 *mol* canxi phản ứng với 2 *mol* axit, nên trong hệ có $\frac{1,38}{2} = 0,69$ *mol*, hay 27,6*g* (0,69 . 40 = 27,6), hay 69% $\left(\frac{27,6 \cdot 100}{40} = 69\right)$ canxi và 12,4*g* (40 - 27,6 = 12,4), hay 0,4 *mol* $\left(\frac{12,4}{31} = 0,4\right)$, hay 31% (100 - 69 = 31) photpho. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng 3 *mol* canxi phản ứng với 2 *mol* photpho tạo thành 1 *mol* canxi photphua, nên 0,4 *mol* photpho phản ứng với 0,6 *mol* canxi tạo thành 0,2 *mol*, hay 36,4 *g* (0,2 . 182 = 36,4), hay 91% $\left(\frac{36,4 \cdot 100}{40} = 91\right)$ canxi photphua. Như vậy, trước khi nấu chảy trong hỗn hợp có 69% canxi và 31% photpho, và sau khi nấu chảy có 91% canxi photpho và 9% (100 - 91 = 9) canxi.

Cách thứ hai. Từ các phương trình phản ứng (2) và (3) ta thấy rằng tất cả axit clohiđric đều chuyển thành canxi clorua. Trong 690 *ml* dung dịch 2*M* chứa 50,37*g* (0,69 . 2 . 36,5 = 50,37) hiđroclorua. Cũng từ các phương trình phản ứng (2) và (3) ta thấy rằng

từ 73*g* HCl tạo thành 111*g* $CaCl_2$

Từ 50,37g HCl tạo thành x g $CaCl_2$

$$x = \frac{111 \cdot 50,37}{73} = 76,59g$$

Từ công thức của canxi clorua ta thấy rằng

Trong 111g $CaCl_2$ có 40g Ca

- 76,59g $CaCl_2$ - x_1g Ca

$$x_1 = \frac{40 \cdot 76,59}{111} = 27,6g.$$

Như vậy, trước khi nấu chảy trong hệ có 27,6g hay 69% $\left(\frac{27,6 \cdot 100}{40} = 69\right)$ canxi và 12,4g (40 - 27,6 = 12,4), hay 31% (100 - 69 = 31) photpho. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng

62g photpho phản ứng với 120g Ca

12,4g - - x_2 g Ca

$$x_2 = \frac{120 \cdot 12,4}{62} = 24g.$$

từ 62g photpho tạo thành 182g Ca_3P_2

12,4g - - - x_3g Ca_3P_2

$$x_3 = \frac{182 \cdot 12,4}{62} = 36,4g.$$

Như vậy, sau khi nấu chảy trong hỗn hợp có 36,4g, hay 91% $\left(\frac{36,4 \cdot 100}{40} = 91\right)$ canxi photphua và 3,6g (27,6 - 24 = 3,6), hay 9% (100 - 91 = 9) canxi.

Bài toán. Nung hỗn hợp gồm 48 g silic đioxit và 57,6g magie. Khi chế hóa hỗn hợp thu được bằng axit clohiđric thì thoát ra 13,44l hiđro (ở điều kiện chuẩn). Xác định lượng silic được tạo thành.

Giải. Silic đioxit phản ứng với magie theo phương trình :

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO \quad (1)$$
$$60 \qquad 2.24 \qquad 28$$

Vì lấy dư magie khi điều chế silic, nên silic thu được sẽ phản ứng với magie dư tạo thành magie silixua theo phương trình :

$$Si + 2Mg = Mg_2Si \quad (2)$$
$$28 \qquad 2.24$$

Magie còn lại phản ứng với axit clohiđric cho hiđro thoát ra theo phương trình :

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2 \uparrow \quad (3)$$
$$22,4$$

Magie oxit và magie silixua phản ứng với axit clohiđric theo phương trình :

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O, \quad (4)$$

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4 \uparrow \quad (5)$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, hỗn hợp có 48*g*, hay 0,8 *mol* $\left(\frac{48}{60} = 0,8\right)$ silic đioxit và 57,6 *g*, hay 2,4 *mol* $\left(\frac{57,6}{24} = 2,4\right)$ magie. Khi chế hóa hỗn hợp bằng dung dịch axit clohiđric, thì thoát ra 13,44*l*, hay 0,6 *mol* $\left(\frac{13,44}{22,4} = 0,6\right)$ hiđro.

Từ phương trình phản ứng (3) ta thấy rằng 0,6 *mol* hiđro thoát ra nếu có 0,6 *mol* magie tham gia phản ứng. Từ phương trình (1) ta thấy rằng 1 *mol* silic đioxit phản ứng với 2 *mol* magie, tạo thành 1 *mol* silic và 2 *mol* magie oxit, nên 0,8 *mol* silic đioxit phản ứng với 1,6 *mol* magie sẽ tạo thành 0,8 *mol* silic. Như vậy, từ 2,4 *mol* magie lấy ban đầu có 1,6 *mol* phản ứng với silic đioxit, 0,6 *mol* phản ứng với axit clohiđric và còn lại 0,2 *mol* (2,4 - 1,6 - 0,6 = 0,2) phản ứng với silic. Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy rằng 0,2 *mol* magie phản ứng với 0,1 *mol* silic. Như vậy, từ 0,8 *mol* silic được tạo thành

có 0,1 *mol* phản ứng với magie, còn lại 0,7 *mol* (0,8 - 0,1 = 0,7) hay 19,6*g* (0,7 . 28 = 19,6) silic.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng

60 *g* SiO_2 phản ứng với 48*g* Mg

49*g* SiO_2 - - *x*g Mg

$$x = \frac{48 \cdot 48}{60} = 38{,}4g.$$

Từ phương trình phản ứng (3) ta thấy rằng :

22,4*l* H_2 được đẩy ra bởi 24*g* Mg

13,44*l* H_2 - - - x_1 *g* Mg

$$x_1 = \frac{24 \cdot 13{,}44}{22{,}4} = 14{,}4g.$$

Như vậy, từ 57,6*g* magie lấy ban đầu có 38,4*g* phản ứng với silic đioxit, 14,4*g* phản ứng với axit clohiđric và còn lại 4,8*g* (57,6 - 14,4 - 38,4 = 4,8) phản ứng với silic được tạo thành. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng

từ 60*g* SiO_2 tạo thành 28 *g* Si.

- 48*g* SiO_2 - x_2 *g* Si

$$x_2 = \frac{28 \cdot 48}{60} = 22{,}4g.$$

Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy rằng

49*g* Mg phản ứng với 28*g* Si

4,8*g* Mg - - x_3*g* Si

$$x_3 = \frac{28 \cdot 4{,}8}{48} = 2{,}8g.$$

Như vậy, trong 22,4*g* silic được tạo thành có 2,8*g* phản ứng với magie và còn lại 19,6*g* (22,4 - 2,8 = 19,6).

Bài toán. Nhúng thanh sắt có khối lượng 50 *g* vào 500 *ml* dung dịch đồng sunfat. Sau một thời gian khối lượng của thanh

tăng 4%. Xác định lượng đồng thoát ra và nồng độ *mol* của dung dịch sắt sunfat tạo thành.

Giải. Phản ứng sắt đẩy đồng từ dung dịch xảy ra theo phương trình :

$$\underset{}{CuSO_4} + \underset{56}{Fe} = \underset{152}{FeSO_4} + \underset{64}{Cu}$$

Khối lượng của thanh tăng 4% hay 2*g* $\left(\frac{4 \cdot 50}{100} = 2\right)$.

Cách thứ nhất. Nếu 1 *mol* đồng thoát ra từ dung dịch bám vào thanh, thì 1 *mol* sắt tan vào dung dịch và khối lượng của thanh tăng 8*g* (64 - 56 = 8). Theo đầu bài, khối lượng của thanh tăng 2 *g*, tức là đã có 0,25 *mol* $\left(\frac{2}{8} = 0{,}25\right)$ hay 16*g* (0,25 . 64 = 16) đồng và có 0,25 *mol* sắt tan vào dung dịch tạo thành 0,25 *mol* sắt sunfat. Vì dung dịch chỉ có 0,5*l*, nên trong 1*l* có 0,5 *mol* (0,25 . 2 = 0,5) sắt sunfat. Vậy dung dịch sắt sunfat có nồng độ 0,5 *M*.

Cách thứ hai. Khi có 64 *g* đồng thoát ra bám vào thanh, thì khối lượng của thanh tăng 8 *g*. Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng

Khối lượng của thanh tăng 8*g* khi có 64 *g* Cu bám vào

– – – – – 2*g* – *x*g Cu – –

$$x = \frac{64 \cdot 2}{8} = 16\,g.$$

Cũng từ phương trình phản ứng đó ta thấy rằng

64*g* Cu được đẩy ra bởi 56 *g* Fe

16*g* Cu – – – x_1 *g* Fe

$$x_1 = \frac{56 \cdot 16}{64} = 14\,g.$$

Từ công thức của sắt sunfat ta thấy :

56g Fe tạo thành 152 g $FeSO_4$

14g Fe - - x_2 g $FeSO_4$

$$x_2 = \frac{152 . 14}{56} = 38g.$$

Như vậy, trong 500 *ml* dung dịch có 38 g hay 0,25 *mol* $\left(\frac{38}{152} = 0,25\right)$ sắt sunfat, nghĩa là dung dịch có nồng độ 0,5*M*.

Bài toán. Khi hòa tan 7,7 g hợp kim natri với kali trong nước, thì thoát ra 3,36 l hiđro (ở điều kiện chuẩn). Xác định thành phần phần trăm của hợp kim.

Giải. Kali và natri phản ứng với nước theo các phương trình phản ứng

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2,$$
$$2.39 \qquad\qquad 22,4$$
$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2,$$
$$2.23 \qquad\qquad 22,4$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, lượng hiđro thoát ra là 3,36*l*, hay 0,15 *mol* $\left(\frac{3,36}{22,4} = 0,15\right)$, để có lượng hiđro này thoát ra cần có 0,3 *mol* kali hay natri tham gia phản ứng. Nếu gọi số *mol* kali trong hợp kim là x, thì số *mol* natri bằng $(0,3 - x)$. Từ đó ta có :

$$39x + 23(0,3 - x) = 7,7$$
$$39x + 6,9 - 23x = 7,7$$
$$16x = 0,8$$
$$x = 0,05$$

Như vậy, trong hợp kim có 0,05 *mol*, hay 1,95 g (0,05 . 39) = 1,95), hay 25,33% $\left(\frac{1,95 . 100}{7,7} = 25,33\right)$ kali và 0,25 *mol*

(0,3 - 0,05 = 0,25), hay 5,75*g* (0,25 . 23 = 5,75), hay 74,67% $\left(\frac{5,75 . 100}{7,7} = 74,67\right)$ natri.

Cách thứ hai. Nếu trong hợp kim có *x*g kali, thì lượng natri bằng (7,7 - *x*)*g*. Khi hòa tan *x*g hay $\frac{x}{39}$ *mol* kali, thì thoát ra $\frac{x}{2.39}$ *mol* hay $\frac{22,4 . x}{78}$ *l* hiđro và khi hòa tan (7,7 - *x*)*g*, hay $\frac{7,7-x}{23}$ *mol* natri, thì thoát ra $\frac{7,7-x}{2 . 23}$ *mol*, hay $\frac{22,4(7,7-x)}{46}$ *l* hiđro. Từ đó ta có :

$$\frac{22,4x}{78} + \frac{22,4(7,7-x)}{46} = 3,36$$

$$\frac{x}{78} + \frac{7,7-x}{46} = 0,15$$

$$46x + 78(7,7 - x) = 0,15 . 46 . 78$$
$$46x + 600,6 - 78x = 538,2$$
$$32x = 62,4$$
$$x = 1,95g.$$

Như vậy, hợp kim gồm 1,95*g*, hay 25,23% kali và 5,75*g* (7,7 - 1,95 = 5,75), hay 74,67% natri.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng của kali trong hợp kim là *x*g và thể tích hiđro do nó đẩy ra là *y*l, thì khối lượng natri bằng (7,7 - *x*)*g* và khối lượng hiđro do nó đẩy ra bằng (3,36 - *y*)*l*. Từ cách gọi này và dựa vào các phương trình phản ứng (1) và (2), chúng ta lập được hai tỉ lệ và từ đó rút ra được hệ hai phương trình hai ẩn số :

78*g* K đẩy được 22,4*l* H_2

*x*g K - - *y*l H_2

$$78y = 22,4x,$$

46*g* Na đẩy được 22,4*l* H_2

$(7,7 - x)g$ Na đẩy được $(3,36 - y)$ l H_2

$$y = \frac{22,4x}{78}$$

$$46\left(3,36 - \frac{22,4x}{78}\right) = 22,4\ (7,7 - x)$$

$$46\left(0,15 - \frac{x}{78}\right) = 7,7 - x$$

$$46(11,7 - x) = 78(7,7 - x)$$

$$538,2 - 46x = 600,6 - 78x$$

$$32x = 62,4$$

$$x = 1,95g.$$

Như vậy, trong hợp kim có 1,95g, hay 25,33% kali và 5,75g (7,7 - 1,95 = 5,75), hay 74,67% natri.

Bài toán. Khi đốt 1g hỗn hợp đồng sunfua và kẽm sunfua có chứa 3,2% tạp chất không cháy, thì thu được một lượng khí có thể làm mất màu 100ml dung dịch iot 0,2 N. Xác định thành phần phần trăm của đồng sunfua và kẽm sunfua.

Giải. Sự đốt cháy đồng sunfua và kẽm sunfua xảy ra theo các phương trình :

$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2, \qquad (1)$$

2.96 2.64

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 \qquad (2)$$

2.97

Lưu huỳnh đioxit tạo thành phản ứng với iot theo phương trình :

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI \qquad (3)$$

64 254

Trong 1 g các sunfua chứa 0,032g tạp chất không cháy và 0,968g (1 - 0,032 = 0,968) đồng sunfua và kẽm sunfua.

Cách thứ nhất. Trong 100 *ml* dung dịch 0,2 *N* hay 0,1*M* có 0,01 *mol* (0,1 . 0,1 = 0,01) iot. Từ phương trình phản ứng (3) ta thấy rằng 0,01 *mol* iot phản ứng với 0,01 *mol* lưu huỳnh đioxit. Từ các phương trình phản ứng (1) và (2) ta thấy rằng 0,01 *mol* lưu huỳnh đioxit được tạo thành khi đốt cháy 0,01*mol* đồng sunfua hay kẽm sunfua. Như vậy, trong 0,968*g* hỗn hợp có 0,01*mol* đồng sunfua và kẽm sunfua. Nếu gọi số *mol* đồng sunfua là *x*, thì số *mol* kẽm sunfua bằng (0,01 − *x*). Chúng ta lập và giải phương trình :

$$96\,x + 97\,(0{,}01 - x) = 0{,}968$$

$$96x + 0{,}97 - 97x = 0{,}968$$

$$x = 0{,}002.$$

Như vậy, trong hỗn hợp có 0,02 *mol*, hay 0,192*g* (96 × 0,002 = 0,192), hay 19,2% $\left(\frac{0{,}192 \cdot 100}{1} = 19{,}2\right)$ đồng sunfua và 0,008 *mol* (0,01 − 0,002 = 0,008), hay 0,776*g* (0,008.97 = 0,776), hay 77,6% $\left(\frac{0{,}776 \cdot 100}{1} = 77{,}6\right)$ kẽm sunfua.

Cách thứ hai. Trong 100 *ml* dung dịch 0,2*N* chứa 0,02 đương lượng gam (0,1 . 0,2 = 0,02) hay 0,01*mol* iot, lượng iot này oxi hóa 0,01 *mol* hay 0,64*g* (0,01 . 64 = 0,64) lưu huỳnh đioxit. Nếu gọi khối lượng đồng sunfua trong hỗn hợp là *x*g, thì khối lượng kẽm sunfua bằng (0,968 − *x*)*g*. Theo phương trình phản ứng (1) từ *x*g, hay $\frac{x}{96}$ *mol* đồng sunfua có thể thu được $\frac{x}{96}$ *mol*, hay $\frac{64x}{96}$ *y* lưu huỳnh đioxit và theo phương trình phản ứng (2) từ (0,968 − *x*)*g*, hay $\frac{0{,}968 - x}{97}$ *mol* kẽm sunfua có thể thu được $\frac{0{,}978 - x}{97}$ *mol*, hay $\frac{64(0{,}968 - x)}{97}$ *g* lưu huỳnh đioxit. Từ đó :

$$\frac{64x}{96} + \frac{64(0,968 - x)}{97} = 0,64$$

$$\frac{x}{96} + \frac{0,968 - x}{97} = 0,01$$

$$97x + 96\ (0,968 - x) = 0,01\ .\ 96\ .\ 97$$

$$97x + 92,928 - 96x = 93,12$$

$$x = 0,192g.$$

Như vậy, trong hỗn hợp có 0,192, hay 19,2% đồng sunfua và 0,776*g* (0,968 - 0,192 = 0,776) hay 77,6% kẽm sunfua.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng của đồng sunfua trong hỗn hợp là *xg* và lượng lưu huỳnh đioxit do nó tạo thành là *yg*, thì khối lượng của kẽm sunfua bằng (0,968 - *x*)*g* và lượng lưu huỳnh đioxit do nó tạo ra là (0,64 - *y*)*g*. Từ cách gọi này và dựa vào các phương trình phản ứng (1) và (2) chúng ta lập được hai tỉ lệ và từ đó rút ra hệ hai phương trình hai ẩn số.

từ 96*g* CuS tạo thành 64*g* SO_2

xg CuS - - *y g* SO_2

$$96y = 64x,$$

từ 97 *g* ZnS tạo thành 64*g* SO_2

- (0,968 - *x*)*g* ZnS - - (0,64 - *y*)*g* SO_2

$$97\ (0,64 - y) = 64\ (0,968 - x)$$

$$y = \frac{64x}{96}.$$

$$97\left(0,64 - \frac{64x}{96}\right) = 64(0,968 - x)$$

$$97\left(0,01 - \frac{x}{96}\right) = 0,968 - x$$

$$97\ (0,96 - x) = 96(0,968 - x)$$

$$93,12 - 97x = 92,928 - 96x$$

$$x = 0,192g.$$

Như vậy, trong hỗn hợp có 0,192*g*, hay 19,2% đồng sunfua và 0,776*g* (0,968 - 0,192 = 0,776), hay 77,6% kẽm sunfua.

Bài toán. Khi hòa tan 2,5*g* hợp kim đồng, sắt và vàng vào axit nitric loãng thì tạo thành 672 *ml* nitơ monooxit (ở điều kiện chuẩn) và 0,02*g* phần còn lại không tan. Xác định thành phần phần trăm của hợp kim.

Giải. Đồng và sắt tan trong axit nitric loãng theo các phương trình phản ứng :

$$\underset{56}{Fe} + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + \underset{22,4}{NO} + 2H_2O, \qquad (1)$$

$$\underset{3.64}{3Cu} + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + \underset{2.22,4}{2NO} + 4H_2O \qquad (2)$$

Vàng trong trường hợp này không tan. Như vậy, trong hợp kim có 0,02*g* (khối lượng phần không tan) hay 0,8% $\left(\frac{0,02 \cdot 100}{2,5} = 0,8\right)$ vàng và 2,48 *g* (2,5 - 0,02 = 2,48) đồng và sắt.

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, phản ứng làm thoát ra 0,672*l*, hay 0,03*mol* $\left(\frac{0,672}{22,4} = 0,03\right)$ nitơ monooxit. Nếu gọi số *mol* nitơ monooxit do sắt đẩy ra là x, thì số *mol* nitơ monooxit do đồng đẩy ra bằng $(0,03 - x)$. Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng x *mol* sắt đẩy ra được x *mol* nitơ monooxit và theo phương trình phản ứng (2) thì $\frac{3(0,03-x)}{2}$ *mol* đồng đẩy ra được $(0,03 - x)$ *mol* nitơ monooxit. Từ đó ta có :

$$56x + \frac{64 \cdot 3(0,03-x)}{2} = 2,48$$

$$56x + 96(0,03 - x) = 2,48$$

$$56x + 2,88 - 96x = 2,48$$

$$40x = 0,4$$

$$x = 0,01.$$

Như vậy, trong hợp kim có 0,01 *mol*, hay 0,56*g* (0,01.56 = 0,56), hay 22,4% $\left(\frac{0,56.100}{2,5} = 22,4\right)$ sắt và 0,03 *mol* $\left(\frac{3(0,03-0,01)}{2} = 0,03\right)$, hay 1,92*g* (0,03.64 = 1,92), hay 76,8% $\left(\frac{1,92.100}{2,5} = 76,8\right)$ đồng và 0,8% vàng.

Cách thứ hai. Nếu gọi khối lượng của sắt trong hợp kim là *xg*, thì khối lượng của đồng bằng (2,48 - *x*)*g*. Khi hòa tan *xg*, hay $\frac{x}{56}$ *mol* sắt, thì theo phương trình phản ứng (1), sẽ tạo thành $\frac{x}{56}$ *mol*, hay $\frac{22,4.x}{56}$ *l* nitơ monooxit và khi hòa tan (2,48 - *x*)*g*, hay $\frac{2,48-x}{64}$ *mol* đồng, thì theo phương trình phản ứng (2) sẽ tạo thành $\frac{2(2,48-x)}{3.64}$ *mol*, hay $\frac{22,4(2,48-x)}{96}$ *l* nitơ monooxit. Từ đó ta có :

$$\frac{22,4.x}{56} + \frac{22,4(2,48-x)}{96} = 0,672$$

$$\frac{x}{56} + \frac{2,48-x}{96} = 0,03$$

$$96x + 56(2,48 - x) = 0,03.56.96$$

$$96x + 138,88 - 56x = 161,28$$

$$40x = 22,4$$

$$x = 0,56g.$$

Như vậy, trong 2,5*g* hợp kim có 0,56*g* hay 22,4% sắt, 1,92*g* (2,48 - 0,56 = 1,92) hay 76,8% đồng và 0,8% vàng.

Cách thứ ba. Nếu gọi khối lượng sắt trong hợp kim là *xg*, và thể tích nitơ monooxit do nó đẩy ra là *y l*, thì khối lượng

đồng trong hợp kim bằng $(2,48 - x)g$ và thể tích nitơ monooxit do nó đẩy ra bằng $(0,672 - y)l$. Từ cách gọi này và dựa vào các phương trình phản ứng (1) và (2) có thể thiết lập được hai tỉ lệ, từ đó rút ra hệ hai phương trình hai ẩn số :

$56g$ Fe đẩy ra $22,4l$ NO

xg Fe - - yl NO

$$56y = 22,4x,$$

$192g$ Cu đẩy ra $44,8l$ NO

$(2,48 - x)g$ Cu - $(0,672 - y)$l NO

$$192\ (0,672 - y) = 44,8(2,48 - x)$$

$$y = \frac{22,4x}{56},$$

$$192\left(0,672 - \frac{22,4.x}{56}\right) = 44,8(2,48 - x)$$

$$96\left(0,03 - \frac{x}{56}\right) = 2,48 - x$$

$$96(1,68 - x) = 56(2,48 - x)$$

$$161,28 - 96x = 138,88 - 56x$$

$$40x = 22,4$$

$$x = 0,56g.$$

Như vậy, trong hợp kim có $0,56g$ hay 22,4% sắt, $1,92g$ $(2,48 - 0,56 = 1,92)$ hay 77,8% đồng và 0,8% vàng.

Bài toán. Xác định thành phần phần trăm của hỗn hợp được tạo thành khi cho $27g$ nhôm bột tác dụng với $64g$ sắt (III) oxit.

Giải. Phản ứng giữa sắt (III) oxit với nhôm xảy ra theo phương trình :

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe.$$

160 2.27 102 2.56

Cách thứ nhất. Theo đầu bài, cần trộn 27g hay 1*mol* nhôm với 0,4 *mol* $\left(\frac{64}{160} = 0,4\right)$ sắt (III) oxit.

Theo phương trình phản ứng thì 1 *mol* sắt (III) oxit phản ứng với 2 *mol* nhôm tạo thành 1 *mol* nhôm oxit và 2 *mol* sắt, nên 0,4 *mol* sắt (III) oxit phản ứng với 0,8 *mol* nhôm tạo thành 0,4 *mol* hay 40,8g (0,4.102 = 40,8) nhôm oxit và 0,8 *mol* hay 44,8g (0,8.56 = 44,8) sắt. Vì vậy, trong 91g (27 + 64 = 91) hỗn hợp có 40,8g hay 44,84% $\left(\frac{40,8.100}{91} = 44,84\right)$ nhôm oxit, 44,8g hay 49,23% $\left(\frac{44,8.100}{91} = 49,23\right)$ sắt và 0,2 *mol* (1 - 0,8 = 0,2) hay 5,4g (0,2.27 = 54) hay 5,93% $\left(\frac{5,4.100}{91} = 5,93\right)$ nhôm.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng

160g Fe_2O_3 phản ứng với 54g Al

64g Fe_2O_3 - - x g Al

$$x = \frac{54.64}{160} = 21,6g,$$

từ 160g Fe_2O_3 tạo thành 112g Fe

- 64g Fe_2O_3 - - x_1 g Fe

$$x_1 = \frac{112.64}{160} = 44,8\ g,$$

từ 160g Fe_2O_3 tạo thành 102g Al_2O_3

- 64g Fe_2O_3 - - x_2 g Al_2O_3

$$x_2 = \frac{102.64}{160} = 40,8\ g.$$

Như vậy, trong 91g(27 + 64 = 91) hỗn hợp có 40,8g hay 44,84% nhôm oxit, 44,8g hay 49,23% sắt và 5,4g (27 - 21,6 = 5,4) hay 5,93% nhôm.

Bài toán. Xác định lượng gang được tạo thành khi chế hóa 928 *tấn* quặng sắt từ tinh khiết, nếu biết rằng gang thu được chứa 4% cacbon (những tạp chất khác chứa trong quặng không cần chú ý đến).

Giải. Quá trình khử quặng sắt trong lò cao xảy ra theo các giai đoạn :

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2,$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2.$$

Nhưng để giải bài toán này có thể dùng sơ đồ đơn giản :

$$Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe.$$
$$232 \qquad 3 \cdot 56$$

Cách thứ nhất : Theo đầu bài, cần chế hóa 928 *tấn* hay $\frac{928}{232} = 4$ *tấn mol* quặng sắt từ, theo sơ đồ thu được 12 *tấn mol* hay 672 *tấn* (12.56 = 672) sắt. Vì trong gang, sắt chỉ chiếm 96%(100 - 4 = 96), nên thu được 700 *tấn* $\left(\frac{672.100}{96} = 700\right)$ gang.

Cách thứ hai. Theo sơ đồ :

Từ 232 *tấn* Fe_3O_4 thu được 168 *tấn* Fe

- 928 *tấn* Fe_3O_4 thu được x *tấn* Fe

$$x = \frac{168.928}{232} = 672 \text{ tấn},$$

672 *tấn* sắt ứng với 96%

x_1 *tấn* gang - 100%

$$x_1 = \frac{672.100}{96} = 700 \text{ } tấn.$$

Như vậy, từ 928 *tấn* quặng sắt từ có thể thu được 700 *tấn* gang chứa 4% cacbon.

Bài toán. Đốt cháy 36*g* magie trong bình dung tích 56*l* chứa đầy khí cacbonic (ở điều kiện chuẩn). Phần rắn còn lại được tách ra, khí được đưa về điều kiện chuẩn bằng cách thêm vào bình lượng không khí cần thiết. Xác định thành phần của phần rắn còn lại và của hỗn hợp khí được tạo thành.

Giải. Magie phản ứng với khí cacbonic theo phương trình :

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C.$$
$$22,4 \quad 2.24 \quad 2.40 \quad 12$$

Cách thứ nhất. Theo đầu bài thì có 56*l* hay 2,5 *mol* $\left(\frac{56}{22,4} = 2,5\right)$ khí cacbonic và 36*g* hay 1,5 *mol* $\left(\frac{36}{24} = 1,5\right)$ magie.

Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng 1 *mol* CO_2 phản ứng với 2 *mol* magie tạo thành 1 *mol* cacbon và 2 *mol* magie oxit, nên 1,5 *mol* magie phản ứng với 0,75 *mol* khí cacbonic tạo thành 1,5 *mol* hay 60*g* (1,5.40 = 60) magie oxit và 0,75 *mol* hay 9*g* (0,75.12 = 9) cacbon. Do đó có 69*g* (60 + 9 = 69) phần rắn được tạo thành trong đó có 86,96% $\left(\frac{60.100}{69} = 86,96\right)$ magie oxit và 13,04% $\left(\frac{9.100}{69} = 13,04\right)$ cacbon. Thể tích khí cacbonic giảm đi 0,75 *mol* hay 16,8*l*(0,75.22,4 = 16,8). Thể tích này được nạp bằng không khí chứa 3,36*l*(16,8.0,2 = 3,36) oxi và 13,44*l* (16,8.0,8 = 13,44) nitơ. Như vậy, trong 56*l* hỗn hợp khí được tạo thành có 39,2*l*(56 - 16,8 = 39,2) hay 70% $\left(\frac{39,2.100}{56} = 70\right)$ khí cacbonic, 13,44*l* hay 24% $\left(\frac{13,44.100}{56} = 24\right)$ nitơ và 3,36*l* hay 6% $\left(\frac{3,36.100}{56} = 6\right)$ oxi.

Cách thứ hai. Từ phương trình phản ứng ta thấy rằng

48*g* Mg phản ứng với 22,4*l* CO_2

36*g* Mg - - - *x l* CO_2

$$x = \frac{22,4.36}{48} = 16,8\ l,$$

từ 48*g* Mg tạo thành 80*g* MgO

- 36*g* Mg - - x_1 *g* MgO

$$x_1 = \frac{80.36}{48} = 60\ g,$$

48*g* Mg đẩy ra 12*g* C

36*g* Mg - $x_2 g$ C

$$x_2 = \frac{12.36}{48} = 9g.$$

Như vậy, trong 69*g* (60 + 9 = 69) phần rắn được tạo thành có 60*g* hay 86,96% magie oxit và 9*g* hay 13,04% cacbon - Trong bình còn 39,2*l* (56 - 16,8 = 39,2) khí cacbonic, cần thêm vào đó 16,8*l* không khí chứa 3,36*l* (16,8.0,2 = 3,36) oxi và 13,44*l* (16,8.0,8 = 13,44) nitơ. Như vậy, trong hỗn hợp khí được tạo thành có 39,2*l* hay 70% khí cacbonic, 13,44*l* hay 24% nitơ và 3,36*l* hay 6% oxi.

Bài toán. Thêm dung dịch chứa 16,8*g* natri hiđroxit vào dung dịch chứa 8*g* sắt (III) sunfat và 13,68*g* nhôm sunfat. Kết tủa được lọc ra và nung nóng ; phần nước lọc được pha loãng đến 500 *ml*. Xác định khối lượng và thành phần của kết tủa sau khi nung nóng ; nồng độ *mol* của muối trong dung dịch tạo thành.

Giải. Sắt (III) sunfat và nhôm sunfat phản ứng với natri hiđroxit theo phương trình :

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Fe(OH)_3 + 3Na_2SO_4, \quad (1)$$

400 6.40 2.107 3.142

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4 \quad (2)$$
342 2.78

Nhôm hiđroxit phản ứng với kiềm dư theo phương trình :

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]. \quad (3)$$
78 3.40 198

Khi nung nóng, sắt (III) hiđroxit và nhôm hiđroxit phân hủy theo các phương trình

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O, \quad (4)$$
2.107 160

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O, \quad (5)$$
2.78 102

Cách thứ nhất. Theo đầu bài có 8*g* hay 0,02 *mol* $\left(\frac{8}{400} = 0,02\right)$ sắt (III) sunfat, 13,68*g* hay 0,04 *mol* $\left(\frac{13,68}{342} = 0,04\right)$ nhôm sunfat và 16,8*g* hay 0,42 *mol* $\left(\frac{16,8}{40} = 0,42\right)$ natri hiđroxit.

Từ phương trình phản ứng (1) ta thấy rằng 1 *mol* sắt (III) sunfat phản ứng với 6 *mol* natri hiđroxit tạo thành 2 *mol* sắt (III) hiđroxit và 3 *mol* natri sunfat, nên 0,02 *mol* sắt (III) sunfat phản ứng với 0,12 *mol* natri hiđroxit, tạo thành 0,04 *mol* sắt (III) hiđroxit và 0,06 *mol* natri sunfat. Tương tự như vậy, từ phương trình phản ứng (2) ta thấy rằng 0,04 *mol* nhôm sunfat phản ứng với 0,24 *mol* natri hiđroxit, tạo thành 0,08 *mol* nhôm hiđroxit và 0,12 *mol* natri sunfat. Trong 0,42 *mol* natri hiđroxit có 0,36 *mol* (0,12 + 0,24 = 0,36) phản ứng với sắt (III) sunfat và nhôm sunfat, và 0,06 *mol* (0,42 - 0,36 = 0,06) phản ứng với nhôm hiđroxit.

Từ phương trình phản ứng (3) ta thấy rằng 0,06 *mol* natri hiđroxit phản ứng với 0,02 *mol* nhôm hiđroxit tạo thành 0,02*mol*

natri aluminat. Như vậy, trong kết tủa còn lại 0,04 *mol* sắt (III) hiđroxit và 0,06 *mol* (0,08 - 0,02 = 0,06) nhôm hiđroxit. Từ phương trình phản ứng (4) ta thấy rằng từ 0,04 *mol* sắt (III) hiđroxit tạo thành 0,02 *mol* hay 3,2*g* (0,02.160 = 3,2) sắt (III) oxit, và theo phương trình phản ứng (5) ta thấy rằng từ 0,06 *mol* nhôm hiđroxit tạo thành 0,03 *mol* hay 3,06*g* (0,03.102 = 3,06) nhôm oxit. Khối lượng của phần rắn là 6,26*g*(3,2 + 3,06 = 6,26). Trong 500 *ml* dung dịch thu được có 0,02 *mol* natri aluminat và 0,18 *mol* (0,06 + 0,12 = 0,18) natri sunfat, nghĩa là dung dịch thu được có nồng độ 0,04*M* đối với natri aluminat và 0,36*M* đối với natri sunfat.

Cách thứ hai. Từ phương trình (1) ta thấy rằng

400*g* $Fe_2(SO_4)_3$ phản ứng với 240*g* NaOH

8*g* $Fe_2(SO_4)_3$ - - *x*g NaOH

$$x = \frac{240.8}{400} = 4,8\ g.$$

từ 400*g* $Fe_2(SO_4)_3$ tạo thành 214*g* $Fe(OH)_3$

- 8*g* $Fe_2(SO_4)_3$ - - $x_1 g$ $Fe(OH)_3$

$$x_1 = \frac{214.8}{400} = 4,28\ g,$$

từ 400 *g* $Fe_2(SO_4)_3$ tạo thành 426*g* Na_2SO_4

- 8*g* $Fe_2(SO_4)_3$ - - $x_2 g$ Na_2SO_4

$$x_2 = \frac{426.8}{400} = 8,52\ g.$$

Từ phương trình phản ứng (2) ta thấy rằng

342*g* $Al_2(SO_4)_3$ phản ứng với 240*g* NaOH

13,68*g* $Al_2(SO_4)_3$ - - $x_3 g$ NaOH

$$x_3 = \frac{240.13,68}{342} = 9,6\ g,$$

từ 342*g* $Al_2(SO_4)_3$ tạo thành 156*g* $Al(OH)_3$

Từ 13,68g $Al_2(SO_4)_3$ tạo thành x_4 g $Al(OH)_3$

$$x_4 = \frac{156.13,68}{342} = 6,24\ g,$$

từ 342g $Al_2(SO_4)_3$ tạo thành 426g Na_2SO_4

- 13,68g $Al_2(SO_4)_3$ - - x_5g Na_2SO_4

$$x_5 = \frac{426.13,68}{342} = 17,04\ g.$$

Như vậy, trong 16,8g natri hiđroxit có 14,4g (4,8 + 9,6 = 14,4) phản ứng với sắt (III) sunfat và nhôm sunfat và 2,4g phản ứng với nhôm hiđroxit.

Từ phương trình phản ứng (3) ta thấy rằng

120g NaOH phản ứng với 78g $Al(OH)_3$

2,4g NaOH - - x_6 g $Al(OH)_3$

$$x_6 = \frac{78.2,4}{120} = 1,56\ g,$$

từ 120g NaOH tạo thành 198g $Na_3[Al(OH)_6)]$

- 2,4g NaOH - x_7g $Na_3[Al(OH)_6]$

$$x_7 = \frac{198.2,4}{120} = 3,96\ g.$$

Trong 6,24g nhôm hiđroxit được tạo thành có 1,56g phản ứng với natri hiđroxit và 4,68g (6,24 - 1,56 = 4,68) còn lại ở dạng kết tủa.

Từ phương trình phản ứng (4) ta thấy rằng

từ 214g $Fe(OH)_3$ tạo thành 160g Fe_2O_3

- 4,28g $Fe(OH)_3$ - x_8 g Fe_2O_3

$$x_8 = \frac{160.4,28}{214} = 3,2\ g.$$

Từ phương trình phản ứng (5) ta thấy rằng

từ 156g $Al(OH)_3$ tạo thành 102g Al_2O_3

Từ 4,68g $Al(OH)_3$ tạo thành x_9 g Al_2O_3

$$x_9 = \frac{102.4,68}{156} = 3,06g.$$

Như vậy, trong phần rắn tạo thành có 3,2g sắt (III) oxit và 3,06g nhôm oxit và khối lượng của nó bằng 6,26g (3,2 + 3,06 = 6,26). Trong 500ml dung dịch thu được có 3,96g hay 0,02 mol $\left(\frac{3,96}{198} = 0,02\right)$ natri aluminat và 25,56g (8,52 + 17,04 = 25,56) hay 0,18 mol $\left(\frac{25,56}{142} = 0,18\right)$ natri sunfat, nghĩa là dung dịch có nồng độ 0,04M đối với natri aluminat và 0,36 M đối với natri sunfat.

NHỮNG BÀI TOÁN TỰ GIẢI

1. Để đốt cháy 34g hỗn hợp hiđro với cacbon monooxit cần 44,8 lít oxi (ở đktc). Xác định thành phần % theo thể tích của hỗn hợp đầu.

   Trả lời : 25% CO và 75% H_2.

2. Trong bình kín người ta làm nổ 200 ml hỗn hợp hiđro với oxi và nitơ. Sau khi đưa hỗn hợp về các điều kiện ban đầu và làm ngưng tụ hơi nước, thể tích của pha khí bằng 128 *ml*. Thêm 200*ml* không khí vào hỗn hợp thu được rồi làm nổ tiếp. Thể tích của hỗn hợp thu được đã đưa về các điều kiện ban đầu bằng 256*ml*. Xác định thành phần % của hỗn hợp đầu.

   Trả lời : 12% O_2, 48% H_2 và 40% N_2.

3. Trong bình kín người ta làm nổ 150 ml hỗn hợp oxi với hiđro. Sau khi đưa khí về các điều kiện ban đầu, thể tích của nó bằng 60ml (không tính đến thể tích của nước được ngưng tụ). Đốt cháy khí còn lại. Xác định thành phần % theo thể tích của hỗn hợp đầu.

   Trả lời : 80% H_2 và 20% O_2.

4. Kết quả của phản ứng chuyển hóa hỗn hợp những thể tích bằng nhau khí cacbonic và metan là thể tích của hỗn hợp tăng lên 1,8 lần. Xác định độ chuyển hóa.

   Trả lời : 90%.

5. Xác định nồng độ % của dung dịch natri sunfit, biết rằng 100g dung dịch đó làm mất màu 50ml dung dịch iot 0,4M.

   Trả lời : 2,52%.

6. Để đốt cháy 4 lít hỗn hợp propan với butan cần 20 lít oxi chứa 12% ozon theo thể tích. Xác định thành phần % hỗn hợp propan và butan.

   Trả lời : 60% C_3H_8 và 40% C_4H_{10}.

7. Khi đun nóng 88,2g muối Bectolê ($KClO_3$), một phần nó bị phân hủy cho ra 13,44 lít oxi (ở đktc), còn một phần bị

phân hủy tạo thành kali clorua và kali peclorat. Xác định khối lượng và thành phần của chất rắn còn lại.

Trả lời : 69*g* chất rắn ; 35,76*g* KCl và 3,24*g* $KClO_4$.

8. Khi đun nóng 63,2*g* kali pemanganat thu được 3,36 lít oxi (ở đktc). Xác định độ phân hủy của kali pemanganat và thành phần của chất rắn còn lại.

Trả lời : 75% ; 15,8*g* $KMnO_4$, 29,55*g* K_2MnO_4 và 13,05*g* MnO_2.

9. Khi phân hủy 136,7*g* kali clorat với kali pemanganat, tạo ra được 24,64 lít oxi (ở đktc). Xác định thành phần của hỗn hợp đầu.

Trả lời : 63,2*g* $KMnO_4$ và 73,5*g* $KClO_3$.

10. Khi đốt 500 *kg* kẽm sunfua chứa 3% tạp chất không cháy cần 1500 m^3 không khí. Xác định thành phần % của khí tạo thành.

Trả lời : 83,10% N_2 ; 7,76% SO_2 ; 9,18% O_2.

11. Khi thổi 40m^3 không khí chứa tạp chất clo qua ống đựng kali bromua, khối lượng kali bromua giảm 0,356*g*. Xác định hàm lượng clo trong không khí.

Trả lời : 7,1 mg/m^3.

12. Cho khí clo điều chế được khi chế hóa 34,8*g* mangan đioxit với axit clohiđric đặc đi vào 250*ml* dung dịch kiềm natri 4*M*. Xác định nồng độ mol của dung dịch các muối tạo thành (sự biến đổi thể tích của dung dịch khi hòa tan clo không đáng kể).

Trả lời : dung dịch 1,6*M* theo NaCl, 1,6*M* theo NaClO và 0,8*M* theo NaOH.

13. Xác định hàm lượng % kali pemanganat trong muối, biết rằng khi cho tác dụng với dung dịch axit bromhiđric đặc thì từ 20*g* muối đó thu được 40*g* brom (giả sử toàn bộ lượng brom được tách ra).

Trả lời : 79%

14. Thêm dung dịch chứa 1,02*g* H_2S vào dung dịch chứa 5,4*g* đồng clorua và làm bay hơi hết dung dịch. Xác định thành phần của chất rắn thu được.

Trả lời : 2,88*g* CuS và 1,35 *g* $CuCl_2$.

15. Khi phân hủy 9,68*g* hỗn hợp kali hiđrocacbonat và natri hiđrocacbonat, tạo ra được 1,12 lít khí cacbonic (đktc). Xác định thành phần của hỗn hợp ban đầu và hỗn hợp thu được.

Trả lời : 8*g* $KHCO_3$ và 1,63*g* $NaHCO_3$;

5,52*g* K_2CO_3 và 1,06*g* Na_2CO_3.

16. Khi chế hóa 10,88*g* hỗn hợp canxi cacbonat và magie cacbonat bằng axit sunfuric, thu được 15,2g sunfat khan của canxi và magie. Xác định thành phần của hỗn hợp đầu và hỗn hợp thu được.

Trả lời : 5*g* $CaCO_3$ và 5,88*g* $MgCO_3$;

6,8*g* $CaSO_4$ và 8,4*g* $MgSO_4$.

17. Cho hỗn hợp những thể tích bằng nhau O_2 và SO_2 vào thiết bị tiếp xúc. Xác định thành phần % của hỗn hợp tạo thành, nếu 60% SO_2 đã được oxi hóa.

Trả lời : 35,29% SO_3 ; 23,55% SO_2 và 41,18% O_2.

18. Chế hóa 62*g* canxi photphat với 49*g* dung dịch axit sunfuric 64%. Cô cạn dung dịch thu được. Xác định thành phần của chất rắn còn lại.

Trả lời : 28,08 *g* $Ca(H_2PO_4)_2$; 21,76*g* $CaHPO_4$ và 43,52*g* $CaSO_4$.

19. Khi chế hóa 7,66*g* hỗn hợp kali clorua và natri clorua bằng lượng dư axit sunfuric đặc, thu được 300 *ml* dung dịch axit clohiđric 0,4*M*. Xác định thành phần của hỗn hợp đầu.

Trả lời : 4,68*g* NaCl và 2,98*g* KCl.

20. Thêm 300 *ml* dung dịch chứa 5,1*g* bạc nitrat vào 200*ml* dung dịch chứa 2,38*g* kali bromua. Lọc kết tủa được tạo thành. Xác định nồng độ mol của các muối trong nước lọc.

Trả lời : 0,04M KNO_3 và 0,02M $AgNO_3$.

21. Thêm 22*g* kiềm natri vào dung dịch chứa 19,6g axit photphoric, rồi cô cạn dung dịch thu được. Xác định thành phần của chất rắn khô còn lại.

Trả lời : 24,6*g* Na_3PO_4 và 7,1*g* Na_2HPO_4.

22. Để hòa tan 40*g* hợp kim photpho - canxi cần 345 *ml* dung dịch axit clohiđric 4*M*. Xác định thành phần % của hỗn hợp trước và sau khi nung.

Trả lời : 69% Ca và 31% P. 91% Ca_3P_2 và 9% Ca.

23. Nung hỗn hợp gồm 36g silic đioxit và 43,2*g* magie. Khi chế hóa khối chất thu được bằng dung dịch axit clohiđric thấy thoát ra 10,08 lít hiđro (đktc). Xác định lượng silic được tạo thành.

Trả lời : 14,7*g*.

24. Nhúng một thanh sắt khối lượng 40*g* vào 500 *ml* dung dịch đồng sunfat. Sau một thời gian khối lượng của thanh tăng 5%. Xác định khối lượng của đồng thoát ra và nồng độ mol của sắt sunfat được tạo thành.

Trả lời : 16g Cu ; dung dịch $FeSO_4$ 0,5*M*.

25. Khi hòa tan vào nước 15,4 *g* hợp kim kali - natri, thấy thoát ra 6,72*g* hiđro (ở đktc). Xác định thành phần % của hợp kim.

Trả lời : 25,33% K và 74,67% Na.

26. Chất khí thu được khi đốt 2*g* hỗn hợp đồng sunfua và kẽm sunfua chứa 3,2% tạp chất không cháy làm mất màu 400 *ml* dung dịch iot 0,1*N*. Xác định hàm lượng % của đồng sunfua và kẽm sunfua trong hỗn hợp.

Trả lời : 19,2% CuS và 77,6% ZnS.

27. Khi hòa tan 5*g* hợp kim đồng, sắt và vàng trong axit nitric loãng, tạo ra 1,344*l* nitơ monooxit (ở đktc) và 0,04*g* chất rắn còn lại không tan. Xác định thành phần % của hợp kim.

Trả lời : 22,4% Fe, 76,8% Cu và 0,8% Au.

28. Xác định thành phần % của hỗn hợp được tạo thành khi cho 2,7*g* bột nhôm tác dụng với 6,4 *g* sắt (III) oxit.

Trả lời : 44,84% Al_2O_3 ; 49,23% Fe và 5,93% Al.

29. Xác định lượng gang được tạo thành khi chế hóa 464*g* quặng sắt từ tinh khiết, nếu biết rằng gang thu được chứa 4% cacbon (không tính đến hàm lượng các tạp chất khác trong quặng).

Trả lời : 350*g*.

30. Đốt cháy 18*g* magie trong bình dung tích 28*l* nạp đầy khí cacbonic (ở đktc). Tách phần rắn còn lại ra và đưa khí về các điều kiện ban đầu, sau khi đã thêm vào bình một lượng không khí cần thiết. Xác định thành phần % của chất rắn còn lại và của hỗn hợp khí.

Trả lời : 86,96% MgO và 13,04% C ; 70% CO_2, 24% N_2 và 6% O_2.

31. Thêm dung dịch chứa 33,6*g* kiềm natri vào dung dịch chứa 16 *g* sắt (III) sunfat và 27,36*g* nhôm sunfat. Lọc kết tủa và đem nung, còn nước lọc pha loãng đến 500*ml*. Xác định khối lượng và thành phần của chất rắn sau khi nung và nồng độ *mol* của các muối trong dung dịch thu được.

Trả lời : 12,52*g* ; 6,4 *g* Fe_2O_3 và 6,12 *g* Al_2O_3 ; dung dịch 0,8*M* theo $Na_3[Al(OH)_6]$ và 0,72*M* theo Na_2SO_4.

32. Cho chất khí thu được khi đốt 4,48*l* (ở đktc) hỗn hợp etan và propan có tỉ khối so với hiđro bằng 19,9 đi vào dung dịch chứa 25,6 *g* kiềm natri. Xác định thành phần % của hỗn hợp đầu và thành phần của các muối được tạo thành.

Trả lời : 30% C_2H_6 và 70% C_3H_8 ; 10,60*g* Na_2CO_3 và 36,96*g* $NaHCO_3$.

33. Khi chế hóa 4,14 *g* hỗn hợp kali florua và kali clorua bằng lượng dư axit sunfuric đặc, thấy tạo ra 1,344 lít khí (ở đktc). Xác định thành phần của hỗn hợp đầu.

Trả lời : 1,16*g* KF và 2,98 *g* KCl.

34. Khi hòa tan 4,5*g* hợp kim nhôm – magie trong axit, thấy thoát ra 5,04 lít hiđro (ở đktc). Xác định thành phần % của hợp kim.

Trả lời : 60% Al, 40% *Mg*.

35.

Cho 8,96 *l* khí cacbonic (ở đktc) đi vào 0,5 lít dung dịch kiềm kali 1,2*M*. Xác định nồng độ mol của dung dịch các muối được tạo thành (sự biến đổi thể tích của dung dịch không đáng kể).

Trả lời : dung dịch 0,4*M* theo $KHCO_3$ và 0,4*M* theo K_2CO_3.

36. Khi chế hóa 6,81*g* hỗn hợp kali clorua và natri clorua bằng axit sunfuric, thu được 8,06*g* hỗn hợp kali sunfat và natri sunfat khan. Xác định thành phần của các hỗn hợp clorua và sunfat.

Trả lời : 2,34*g* NaCl và 4,47*g* KCl ; 2,84*g* Na_2SO_4 và 5,22*g* K_2SO_4.

37. Khi chế hóa 18,08 *g* hỗn hợp kali clorua và kali nitrat bằng axit sunfuric, thu được 17,4*g* kali sunfat. Xác định thành phần của hỗn hợp ban đầu.

Trả lời : 12,12*g* KNO_3 và 5,96*g* KCl.

38. Khi nung 15*g* hỗn hợp natri clorua và natri nitrat, thu được 14,04*g* chất rắn. Xác định thành phần của hỗn hợp đầu và hỗn hợp thu được.

Trả lời : 8,94*g* KCl và 6,06*g* KNO_3 ; 8,94*g* KCl và 5,1*g* KNO_2.

39. Cho khí nitơ đioxit thu được khi phân hủy nhiệt 3,76*g* đồng nitrat đi vào 250 *ml* dung dịch kiềm kali 0,2*M*. Xác định nồng độ *mol* của dung dịch thu được (sự biến đổi thể tích của dung dịch khi hấp thụ các khí không đáng kể).

Trả lời : dung dịch 0,8*M* theo KNO_3, 0,08*M* theo KNO_2 và 0,04 *M* theo KOH.

40. Khi hòa tan 9,3*g* hợp kim magie – nhôm trong axit nitric loãng, thấy thoát ra 2,8 *lít* khí N_2O (ở đktc). Xác định thành phần % của hợp kim.

Trả lời : 87,1% Al và 12,9% Mg.

41. Khi chế hóa với nước 3,6 *g* hỗn hợp kali hiđrua và natri hiđrua; thu được 500*ml* dung dịch các hiđroxit kali và natri. Xác định thành phần của hỗn hợp các hiđrua, nếu để trung hòa 100 *ml* dung dịch thu được cần 20 *ml* dung dịch axit 0,1*N*.

Trả lời : 3*g* KH và 0,6*g* NaH.

42. Khi hòa tan 30*g* hỗn hợp đồng và đồng oxit trong 1,5 *lít* dung dịch axit nitric 1*M*, thấy thoát ra 6,72 *lít* nitơ monooxit (ở đktc). Xác định hàm lượng % của đồng oxit trong hỗn hợp và nồng độ *mol* của đồng nitrat và axit nitric trong dung dịch thu được.

Trả lời : 4% CuO ; dung dịch 0,31 *M* theo $Cu(NO_3)_2$ và 0,18*M* theo HNO_3.

43. Cho 40,32 m^3 amoniac (ở đktc) đi vào 147 *kg* axit photphoric khan. Xác định thành phần của amophot thu được.

Trả lời : 138 *kg* $NH_4H_2PO_4$ và 39,6 *kg* $(NH_4)_2HPO_4$.

44. Thêm 42,6*g* anhiđrit photphoric vào dung dịch chứa 32*g* kiềm natri, sau đó đưa thể tích dung dịch đến 400 *ml*. Xác định nồng độ mol của dung dịch các muối được tạo thành.

Trả lời : dung dịch 1*M* theo NaH_2PO_4 và 0,5*M* theo Na_2HPO_4.

45. Khi hòa tan 3*g* hợp kim đồng – bạc trong axit nitric, thu được 7,34 *lít* hỗn hợp đồng nitrat và bạc nitrat. Xác định thành phần % của hợp kim.

Trả lời : 64% Cu và 36% Ag.

46. Cho 56 *l* hỗn hợp cacbon monooxit và cacbon đioxit có tỉ khối so với heli bằng 8,6 (ở đktc) đi qua 800 *ml* dung dịch kiềm kali 2*M*. Xác định nồng độ *mol* của các muối được tạo thành trong dung dịch thu được (sự biến đổi thể tích không đáng kể).

Trả lời : dung dịch 0,75 *M* theo K_2CO_3 và 0,5*M* theo $KHCO_3$.

47. Cho 20 *lít* (ở đktc) một chất khí chứa 8,96% khí cacbonic đi qua 0,5 *lít* dung dịch chứa 20*g* canxi cacbonat. Xác định nồng độ *mol* của canxi hiđrocacbonat trong dung dịch.

Trả lời : 0,16*M*.

48. Khi chế hóa 5,94*g* K_2CO_3 và Na_2CO_3 bằng axit sunfuric, thu được 7,74*g* hỗn hợp các sunfat khan của kali và natri. Xác định thành phần của hỗn hợp đầu và hỗn hợp thu được.

Trả lời : 3,18*g* Na_2CO_3 và 2,76*g* K_2CO_3 ; 4,26*g* Na_2SO_4 và 3,48*g* K_2SO_4.

49. Khi điện phân $10m^3$ dung dịch natri clorua 5,3*M* thấy thoát ra $560m^3$ (ở đktc) khí clo. Xác định nồng độ *mol* của natri hiđroxit và natri clorua trong dung dịch thu được.

Trả lời : dung dịch 5*M* theo NaOH và 0,3*M* theo NaCl.

50. Thêm 12,96 *g* nhôm vào 600 *ml* dung dịch axit sunfuric 4*M* chứa sắt (III) sunfat. Sau khi hòa tan hoàn toàn nhôm, để oxi hóa sắt (II) sunfat tiêu tốn hết 400*ml* dung dịch kali pemanganat 0,06*M*. Xác định nồng độ mol của các muối và của axit sunfuric trong dung dịch tạo thành.

Trả lời : dung dịch 0,06 *M* theo $Fe_2(SO_4)_3$, 0,24*M* theo $Al_2(SO_4)_3$, 0,024*M* theo $MnSO_4$, 0,012*M* theo K_2SO_4 và 1,644*M* theo H_2SO_4.

51. Thêm 300 *ml* dung dịch kiềm natri 7*M* vào 200*ml* dung dịch nhôm sunfat 1*M*. Xác định lượng kết tủa lắng xuống và nồng độ *mol* của dung dịch các muối tạo thành.

Trả lời : 7,8*g* $Al(OH)_3$; dung dịch 0,6*M* theo $K_3[Al(OH)_6]$ và 1,2*M* theo K_2SO_4.

52. Nhúng một thanh cađimi vào dung dịch đồng sunfat. Xác định lượng đồng được tách ra, nếu khối lượng của thanh giảm 9 *gam*.

Trả lời : 12*g*

53. Khi điện phân dung dịch natri clorua tiêu tốn một điện lượng đủ để làm tách ra được 48 *kg* đồng. Xác định lượng kiềm natri được tạo thành ở vùng catôt.

Trả lời : 60 *kg*.

54. Để trung hòa 400 *ml* dung dịch chứa 2,5*g* bari hiđroxit và kali hiđroxit, tiêu tốn hết 200 *ml* dung dịch axit clohiđric 0,16*M*.

Xác định nồng độ mol của bari hiđroxit và kali hiđroxit trong dung dịch đầu.

Trả lời : dung dịch 0,03 *M* theo $Ba(OH)_2$) và 0,2*M* theo KOH.

55. Xác định lượng bã kẽm chứa 46,8% kẽm và thể tích của dung dịch axit sunfuric 1*M* cần lấy để điều chế 200 m^3 chất điện li chứa 117*g*/*l* kẽm.

Trả lời : 50 *tấn* bã kẽm và $360m^3$ axit.

PHẦN III

HÓA HỌC HỮU CƠ

CHƯƠNG XVI

BẢN CHẤT CỦA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ, SỰ PHÂN LOẠI VÀ DANH PHÁP

§98. ĐỐI TƯỢNG CỦA HÓA HỌC HỮU CƠ

Hóa học hữu cơ nghiên cứu các chất hữu cơ và các quy luật chuyển hóa chúng.

Các hợp chất của cacbon với những nguyên tố khác được gọi chung là các hợp chất hữu cơ. Nhà hóa học Nga nổi tiếng A.M.Butlerôp đã định nghĩa hóa học hữu cơ là *hóa học các hợp chất của cacbon*. Tuy nhiên một số hợp chất đơn giản nhất của cacbon (khí cacbonic, các cacbua, các muối của axit cacbonic : natri cacbonat, kali cacbonat, đá vôi, đá hoa v.v...) rất giống các chất vô cơ điển hình, vì vậy chúng thường được mô tả trong giáo trình hóa học vô cơ. Nhà hóa học Đức Caclơ Solemme đã định nghĩa hóa học hữu cơ là *hóa học của các hiđrocacbon và các dẫn xuất của chúng*. Cả hai định nghĩa này về hóa học hữu cơ đều đúng, nhưng chưa toàn diện. Định nghĩa của A. M. Butlerop không nêu bật được sự khác nhau về mặt định tính giữa các hợp chất hữu cơ và các hợp chất vô cơ. Định nghĩa của C.Solemme không bao gồm được các hợp chất hữu cơ phức tạp có chứa số lớn nguyên tử của các nguyên tố khác (silic, titan, nitơ, lưu huỳnh, oxi v.v...)

Hiện nay mọi người đều thừa nhận định nghĩa hóa học hữu cơ là *hóa học các hợp chất của cacbon*

Loài người đã quen biết các hợp chất hữu cơ từ thời cổ xưa. Tất cả các chất hữu cơ được biết thời bấy giờ đều có nguồn gốc thực vật hoặc động vật. Loài người đã biết chế rượu vang, ép mía lấy đường, lên men dấm từ rượu vang để chua, điều chế các chất este từ thực vật và các nhựa thiên nhiên, lấy các thuốc nhuộm từ thực vật và vỏ sò. Đặc biệt ở thời trung cổ người ta đã điều chế được nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau có nguồn gốc thực vật và động vật. Tất cả các chất được chia thành chất vô cơ, chất động vật và chất thực vật.

Ở thế kỉ XVIII các nhà hóa học đã biết được thành phần nguyên tố của các chất hữu cơ. Rõ ràng, các chất hữu cơ gồm một số ít nguyên tố là : cacbon, hiđro, oxi, nitơ, lưu huỳnh và photpho (bốn nguyên tố sau không phải đều có trong tất cả các chất hữu cơ).

Có thể xem hóa học hữu cơ xuất hiện như một khoa học độc lập vào năm 1827, khi nhà hóa học nổi tiếng người Thụy điển lenxơ lacôp Beczeliuyt cho xuất bản cuốn sách giáo khoa về hóa học của ông, sau khi đưa tất cả kiến thức về các chất hữu cơ vào một chương độc lập : "Hướng dẫn về hóa học hữu cơ". Trong chương này có nhiều khái niệm không đúng. Vào thời Beczeliuyt các nhà hóa học chưa biết đến cấu tạo các hợp chất hữu cơ (cấu trúc của chúng), chưa điều chế nhân tạo được các chất hữu cơ. Họ cho rằng nguyên nhân hình thành các chất hữu cơ là "lực sống đặc biệt" (*Vis vitalis*), vốn chỉ có đối với các sinh vật sống và lực này phân biệt các chất hữu cơ với các chất vô cơ. Người ta cho rằng nhà hóa học có thể lấy các chất hữu cơ từ các sản phẩm hoạt động sống của sinh vật, có thể phân tích chúng nhưng không thể tổng hợp được chúng. Vì vậy Beczeliuyt đã định nghĩa hóa học hữu cơ là "hóa học của các chất động vật hoặc thực vật, được tạo thành dưới tác dụng của lực sống". Ông đưa ra khái niệm các *chất hữu cơ và hóa học hữu cơ*.

Năm 1828 tiến sĩ y học người Đức F. Velerơ đã giáng một đòn nghiêm trọng vào thuyết lực sống. Khi đun nóng dung dịch

xianat amoni trong nước (chất này được coi là chất vô cơ) ông điều chế được ure, một sản phẩm hoạt động sống của động vật.

Về sau các nhà hóa học đã tổng hợp được nhiều chất hữu cơ khác.

Năm 1842 N.N. Zinin đã tổng hợp được anilin, chất mà trước đấy được tách ra từ các sản phẩm phân hủy nhiệt chất mầu thiên thiên indigo. Năm 1848 nhà hóa học Đức G. Conbe và nhà hóa học Anh E. Franclanh đã tổng hợp được axit axetic. Năm 1854 nhà hóa học Pháp M.Bectơlô bằng phương pháp nhân tạo đã điều chế được chất béo. Nhiều dữ kiện về tổng hợp các chất hữu cơ đã bác bỏ hoàn toàn thuyết duy tâm về "lực sống".

Các nhà bác học đã đi đến kết luận rằng có những quy luật chi phối khi tạo thành các chất hữu cơ, giống như khi tạo thành các chất vô cơ. Nhưng do nhiều đặc điểm, nên người ta tiếp tục tách thuyết về các chất hữu cơ thành một khoa học riêng - hóa học hữu cơ. Các đặc điểm đó được trình bày dưới đây :

1. Số các chất hữu cơ khác nhau cực kì lớn : khoảng ba triệu (các chất vô cơ chỉ khoảng một trăm nghìn).

2. Các chất hữu cơ kém bền hơn các chất vô cơ. Chúng dễ bị biến đổi khi đun nóng, phần lớn dễ cháy.

3. Phản ứng hóa học giữa các chất hữu cơ thường tiến hành chậm hơn phản ứng hóa học giữa các chất vô cơ.

4. Có thể sắp xếp các hợp chất hữu cơ thành dãy những chất giống nhau về thành phần và tính chất hóa học - dãy các *chất đồng đẳng*

Dãy các hợp chất đồng đẳng là dãy trong đó mỗi hợp chất đứng sau khác hợp chất đứng trước một nhóm CH_2 (ví dụ dãy các hiđrocacbon no CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}..., $C_n H_{2n+2}$).

5. Đặc trưng đối với các chất hữu cơ là hiện tượng *đồng phân*, hiện tượng này rất ít gặp trong các hợp chất vô cơ.

6. Các hợp chất hữu cơ là chất chủ yếu cấu tạo nên cơ thể động vật và thực vật, chúng có trong thành phần của thực phẩm.

Tầm quan trọng về mặt lí thuyết của hóa học hữu cơ rất lớn : nó có liên quan với các vấn đề triết học về bản chất của chất hữu cơ và thực chất của sự sống. Các phương pháp của hóa học hữu cơ cho phép nghiên cứu cấu trúc tinh vi của những hợp chất cấu tạo nên cơ thể sống và điều hòa các chức năng của nó. Người ta nghiên cứu rộng rãi cấu tạo và phép tổng hợp các hợp chất tự nhiên phức tạp : ancaloit, men, anbumin và axit nucleic. Hóa học hữu cơ có mối quan hệ rất gần gũi với hóa sinh học và một số ngành sinh học khác.

Nhờ phép tổng hợp hữu cơ người ta điều chế được những chất hữu cơ rất đa dạng : sợi nhân tạo, cao su tổng hợp, chất dẻo, thuốc nhuộm cho công nghiệp dệt, thuốc chống côn trùng làm hại mùa màng, vitamin tổng hợp, hoocmôn, thuốc kháng sinh, nhiên liệu tổng hợp cho các động cơ máy bay và tên lửa, chất nổ, thuốc trị bệnh v.v... Không có một lĩnh vực nào của nền kinh tế lại không cần đến hóa học hữu cơ.

Thường thường để điều chế các chất hữu cơ, phép tổng hợp hữu cơ công nghiệp sử dụng những nguyên liệu rẻ tiền, ví dụ các phế liệu nông nghiệp (rơm, bã mía, trấu, lõi ngô), các khí thiên nhiên và khí công nghiệp (khí lò cốc), khí phụ của các nguồn dầu mỏ, đá phiến dầu mỏ, than đá, than đá và than nâu, than bùn, gỗ.

§99. THUYẾT CẤU TẠO CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ CỦA A.MBUTLERÔP. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN

Thuyết cấu tạo là thuyết về cách sắp xếp và ảnh hưởng tương hỗ của các nguyên tử trong phân tử các chất hữu cơ.

Nhà hóa học Nga nổi tiếng A.M. Butlerôp đã đưa ra thuyết cấu tạo các hợp chất hữu cơ những năm 60 của thế kỉ trước. Trước khi Butlerôp đưa ra thuyết này hóa học hữu cơ là tổng số các kiến thức không liên quan với nhau về một số rất lớn các chất hữu cơ. Người ta nghiên cứu mỗi chất mới độc lập với

các chất khác. Trong hóa học hữu cơ có nhiều điều khó hiểu. Người ta không rõ ví dụ tại sao cacbon tạo thành được một số lớn hợp chất, tại sao các chất có cùng thành phần định tính và định lượng lại khác nhau về tính chất, tại sao thành phần định lượng của nhiều hợp chất hữu cơ lại không tương ứng với hóa trị của cacbon v.v...

Nhiều nhà bác học nổi tiếng đã góp phần cống hiến của mình vào việc xây dựng thuyết cấu tạo các hợp chất hữu cơ. Nhà hóa học Đức A. Kekule đã xác định được hóa trị bốn của cacbon và chỉ ra khả năng của nó tạo thành mạch cacbon. Nhà hóa học Xcốt-len A. Cupero cũng hoàn thành được một số công trình lí thú, giúp cho Butlerôp xây dựng nên thuyết cấu tạo, các hợp chất hữu cơ. Butlerôp không những đã dựng nên thuyết đó, mà còn chứng minh được tính đúng đắn của nó bằng những công trình thực nghiệm của mình

Có thể so sánh tầm quan trọng của thuyết cấu tạo các hợp chất hữu cơ của Butlerôp đối với hóa học hữu cơ với tầm quan trọng của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố của Đ.I.Menđeleep đối với hóa học vô cơ. Thuyết cấu tạo các hợp chất hữu cơ cho phép không những hệ thống hóa tất cả chất hữu cơ, mà còn giải thích các tính chất của chúng.

Butlerôp đưa ra thông báo đầu tiên về thuyết của ông vào ngày 19 tháng 9 năm 1861 ở hội nghị các bác sĩ và các nhà tự nhiên học người Đức ở Spâyerơ. Trong các năm từ 1864 đến 1866 ông cho xuất bản cuốn sách giáo khoa "Mở đầu những nghiên cứu mới về hóa học hữu cơ", trong đó đối tượng được trình bầy dựa trên thuyết mới về cấu tạo. Dưới đây là những luận điểm chính của thuyết Butlerôp :

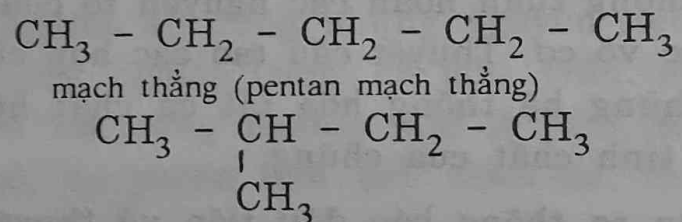
1. Các nguyên tử của những nguyên tố tạo thành phân tử kết hợp với nhau theo một trật tự xác định căn cứ vào hóa trị, đồng thời tất cả các hóa trị đều phải sử dụng hoàn toàn để kết hợp với nhau.

2. Các tính chất của chất hữu cơ phụ thuộc không những vào thành phần nguyên tố của nó, mà còn vào cấu tạo phân

tử của nó, nghĩa là vào thứ tự kết hợp các nguyên tử trong phân tử và các đặc điểm của các liên kết giữa các nguyên tử.

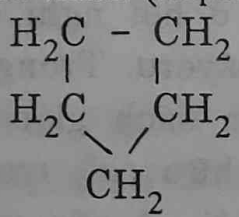
3. Các nguyên tử liên kết thành một phân tử có ảnh hưởng lẫn nhau. Các nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau có ảnh hưởng mạnh nhất. Ảnh hưởng tương hỗ của những nguyên tố không liên kết trực tiếp yếu hơn rất nhiều.

Thuyết cấu tạo cho phép rút ra một số kết luận về cacbon liên quan với vị trí của nó trong hệ thống tuần hoàn : 1) cacbon có hóa trị bốn ; 2) cacbon có khả năng kết hợp với kim loại, cũng như phi kim ; 3) tất cả các hóa trị trong nguyên tố này đều tương đương và được phân bố đối xứng. Về sau người ta đã chứng minh được rằng chúng hướng đến các đỉnh của hình tứ diện đều ; 4) các nguyên tử cacbon có thể kết hợp với nhau và tạo thành mạch, bằng cách sử dụng một, hai hoặc ba đơn vị hóa trị cho sự liên kết tương hỗ. Khi đó các mạch có thể là thẳng, phân nhánh hoặc khép kín. Chúng ta thấy rõ điều này ở ví dụ pentan :



mạch thẳng (pentan mạch thẳng)

mạch nhánh (isopentan)



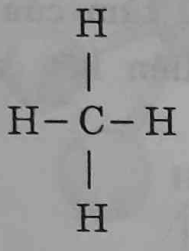
mạch kín (xiclopentan)

Hiện nay trong hóa học hữu cơ người ta sử dụng công thức *thực nghiệm* , công thức *cấu trúc* và công thức electron. Công thức thực nghiệm chỉ phản ánh thành phần định tính của phân tử và số lượng nguyên tử trong phân tử.

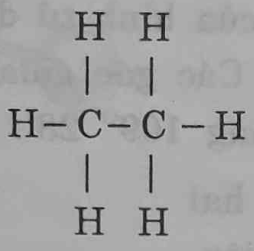
Ví dụ công thức thực nghiệm của metan là CH_4, của etilen là C_2H_4, của axeliten là C_2H_2, của anđehit axetic là C_2H_4O.

Công thức cấu trúc và công thức electron phản ánh thứ tự kết hợp các nguyên tử trong phân tử. Liên kết cộng hóa trị được kí hiệu bằng một gạch nối. Mỗi gạch nối kí hiệu cặp electron chung liên kết các nguyên tử với nhau. Để đơn giản, khi viết công thức cấu trúc người ta chỉ dùng gạch nối để kí hiệu liên kết giữa các nguyên tử cacbon hoặc giữa nguyên tử cacbon và nguyên tử oxi.

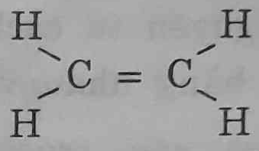
Các công thức cấu trúc :



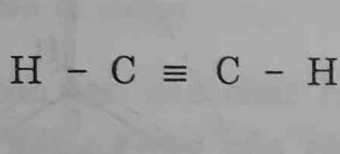
metan



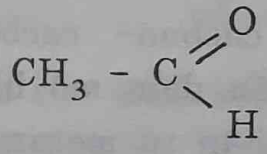
etan



etilen



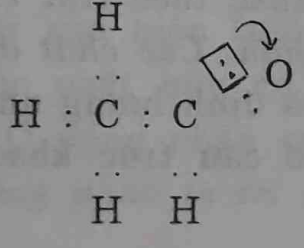
axetilen



anđehit axetic

Thông thường người ta sử dụng công thức cấu trúc, nhưng đôi khi để chỉ bản chất của liên kết hóa học và giải thích cơ chế của phản ứng người ta sử dụng công thức electron, ở đó liên kết cộng hóa trị được quy ước kí hiệu bằng các chấm. Thường người ta chỉ rõ hướng chuyển dịch cặp electron đó trong phân tử.

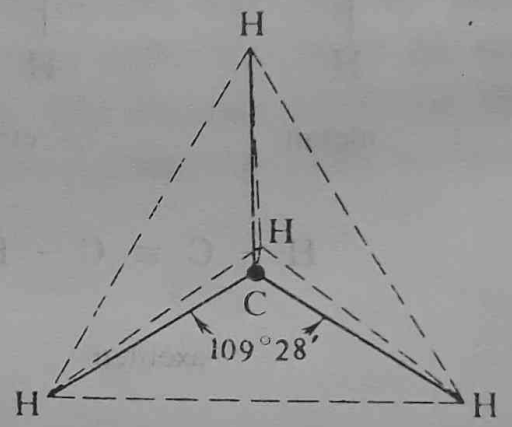
Công thức electron của anđehit axetic như sau :



Lần đầu tiên vào năm 1874 nhà hóa học Pháp LơBen và nhà hóa học Hà lan Van-Hôp đã trình bầy quan niệm về tính định hướng không gian của các liên kết cacbon. Thuyết cơ học lượng tử hiện đại đã xác nhận sự đúng đắn của các quan niệm đó. Những quy luật về sự sắp xếp không gian các nguyên tử trong phân tử hữu cơ được xét trong một mục của hóa học hữu cơ, gọi là *hóa học lập thể*.

Trong phân tử metan (h.40) nguyên tử cacbon liên kết với bốn nguyên tử hiđro tương đương, chúng nằm đối xứng đối với nguyên tử cacbon ở các đỉnh của hình tứ diện. Ở tâm của hình tứ diện là nguyên tử cacbon. Các góc giữa các liên kết cacbon - hiđro đều bằng nhau và bằng 109° 28'.

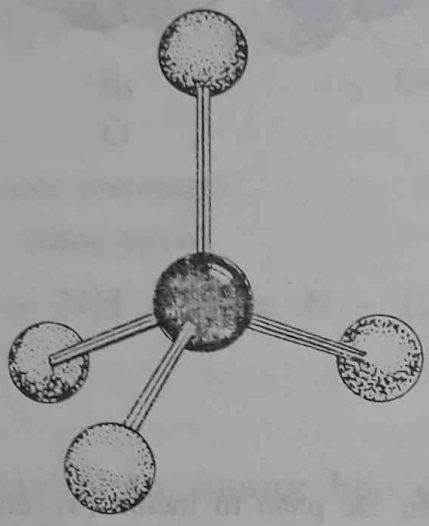
Etan được cấu trúc từ hai nguyên tử cacbon hình tứ diện, hai nguyên tử này nối với nhau bằng liên kết cacbon- cacbon. H.41 và h.42 biểu diễn mô hình cầu - trục các phân tử metan và etan.



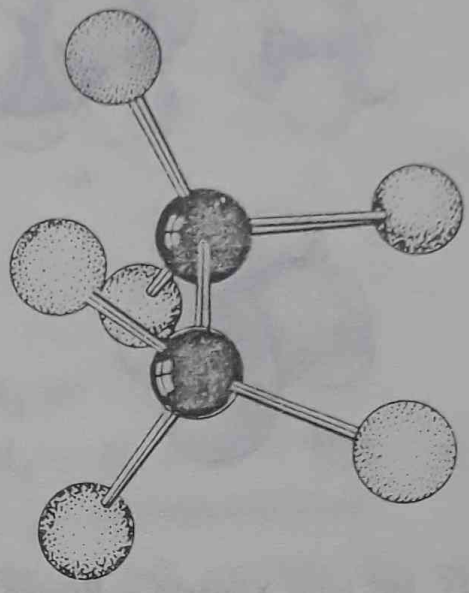
Hình 40. Mô hình hình tứ diện của phân tử metan.

H.43 trình bày mô hình cấu trúc của các phân tử metan, etan, etilen, axetilen và anđehit axetic, có chú ý đến khoảng cách giữa các hạt nhân và bán kính của các nguyên tử. Các mô hình tỉ lệ này gồm những chỏm cầu, được gọi là các mô hình Xtiuatơ -Briglép. Nhờ các mô hình cấu trúc dễ dàng có thể hình dung được mối liên hệ giữa tính chất của các chất hữu cơ và cấu trúc của chúng.

Khả năng các nguyên tử cacbon liên kết với nhau và liên kết với các nguyên tố khác theo trật tự khác nhau gây ra hiện tượng gọi là *sự đồng phân. Các chất đồng phân* là các chất có thành phần định tính và định lượng như nhau, khối lượng phân tử như nhau, nhưng có cấu trúc khác nhau và do đó có các tính chất khác nhau.



Hình 41. Mô hình cấu trục biểu diễn phân tử metan



Hình 42. Mô hình cấu trục biểu diễn phân tử etan.

Thuyết cấu tạo các chất hữu cơ của Butlerôp giải thích được hiện tượng đồng phân của các chất hữu cơ. Dựa trên thuyết đó Butlerôp đã nói trước được sự tồn tại hai chất đồng phân của butan. Năm 1867 ông tổng hợp được các chất đồng phân đã nói trước của butan và đó là sự xác nhận hùng hồn cho tính đúng đắn của thuyết cấu tạo :

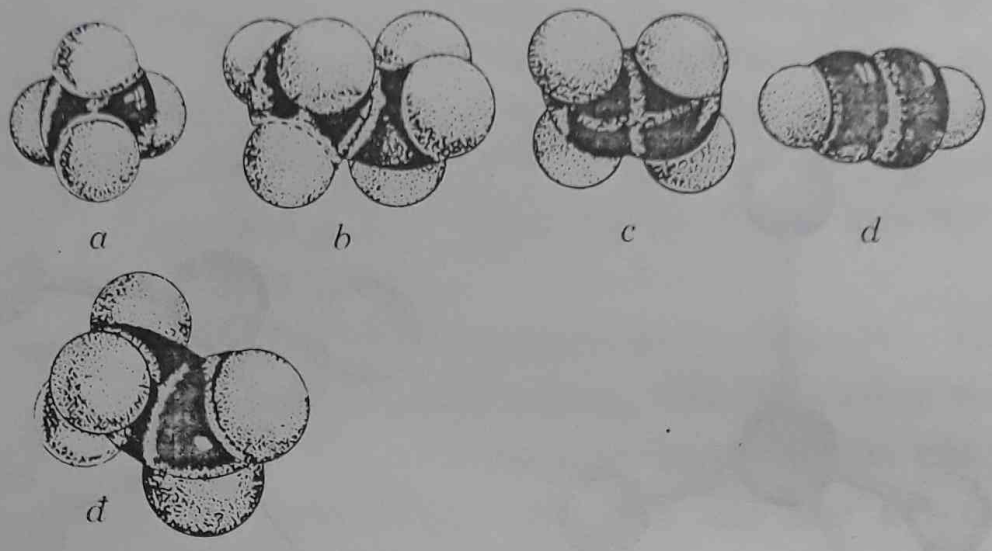
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

butan mạch thẳng

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$$

isobutan

Có thể có hai loại đồng phân : *đồng phân cấu trúc và đồng phân lập thể.* Thực chất của hiện tượng đồng phân cấu trúc là các nguyên tử của các chất hữu cơ có khả năng kết hợp theo thứ tự khác nhau. Ở đồng phân cấu trúc người ta phân biệt *đồng phân mạch, đồng phân vị trí và hiện tượng hỗ biến.*



Hình 43. Mô hình Xtiuartơ - Briglép biểu diễn các phân tử metan (a), etan (b), etilen (e), axetilen (d) và anđehit axetic (e).

Đồng phân lập thể bao gồm đồng phân quang học và đồng phân hình học

Đồng phân mạch được gây ra bởi cấu trúc khác nhau của các mạch hoặc của các vòng. Chẳng hạn, butan C_4H_{10} có hai đồng phân , heptan C_7H_{16} có 9, đecan $C_{10}H_{22}$ có 159, triđecan $C_{13}H_{28}$ có 803, eicazan $C_{20}H_{42}$ có 366319, triacontan $C_{30}H_{62}$ có 4111846763 đồng phân v.v...

Đồng phân vị trí phụ thuộc vào vị trí của nguyên tử thế hoặc của nhóm nguyên tử trong mạch cacbon. Ví dụ, có hai rượu butilic mạch thẳng và hai rượu butilic dẫn xuất của isobutan :

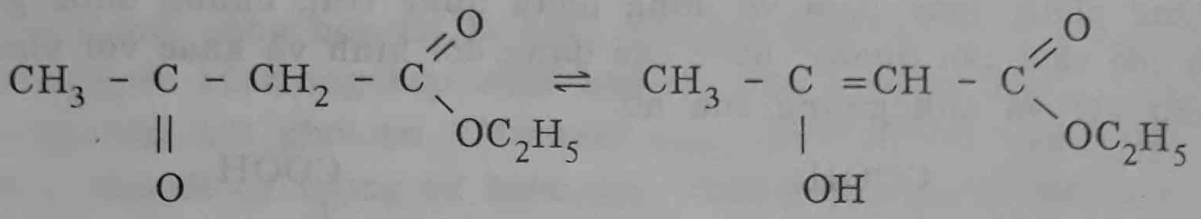
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$$

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

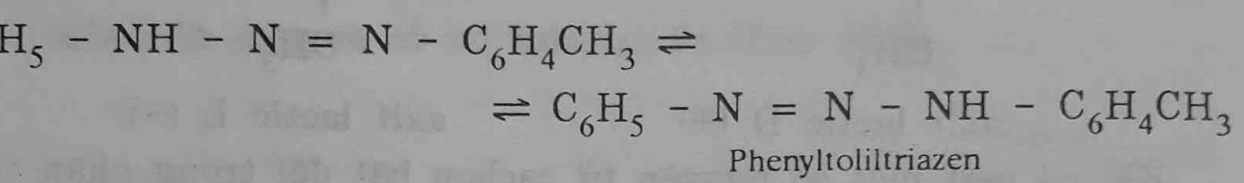
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad CH - CH_2 - OH \\ \quad\diagup \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad\diagdown \\ CH_3 - C - OH \\ \quad\diagup \\ CH_3 \end{array}$$

Hiện tượng hỗ biến (đồng phân động học) là hiện tượng tự chuyển hóa lẫn nhau của đồng phân này với đồng phân kia. Phần lớn giữa các đồng phân có một cân bằng :



este axetoaxetic (dạng xeton) ⇌ este axetoaxetic (dạng enol)



Phenyltoliltriazen

Đồng phân quang học được gây ra bởi sự bất đối của các chất, bởi sự có mặt nguyên tử cacbon bất đối, trong phân tử hữu cơ, nghĩa là nguyên tử cacbon liên kết với bốn nguyên tử hoặc bốn nhóm nguyên tử khác nhau.

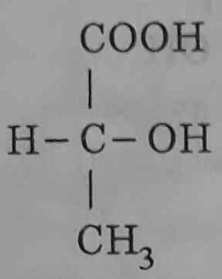
Hoạt tính quang học thể hiện ở chỗ các chất hữu cơ chứa một hoặc một số nguyên tử cacbon bất đối có khả năng làm lệch mặt phẳng giao động của ánh sáng bị phân cực.

Ánh sáng bị phân cực có được nhờ lăng kính Nicol, lăng kính này có khả năng duy trì các giao động của ánh sáng ở trong một mặt phẳng và làm tắt các giao động ở các mặt phẳng khác. Ánh sáng khi đi qua lăng kính Nicol sẽ trở thành ánh sáng bị phân cực.

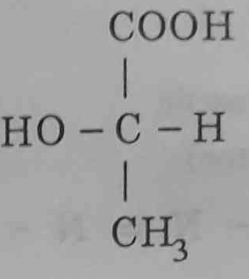
Người ta nghiên cứu hoạt tính quang học nhờ một dụng cụ gọi là phân cực kế, dụng cụ này gồm hai lăng kính Nicol : một gọi là lăng kính phân cực, còn một gọi là lăng kính phân tích.

Khi cho ánh sáng bị phân cực đi qua chất có hoạt tính quang học (hoặc dung dịch của chất đó), thì mặt phẳng giao động của nó sẽ bị lệch đi. Để nhìn thấy được ánh sáng, cần phải quay lăng kính phân tích một góc xác định. Nếu quay lăng kính phân tích theo chiều kim đồng hồ, thì sự quay đó là sự quay phải

(đồng phân D), còn ngược chiều kim đồng hồ thì là sự quay trái (đồng phân L). Khi có mặt một nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử chất hữu cơ, thì có thể tồn tại hai đồng phân : đồng phân quay phải và đồng phân quay trái, chúng được gọi là các chất đối quang, hoặc các dạng đối hình và khác với nhau như vật và ảnh gương của nó.



axit lactic D (+)



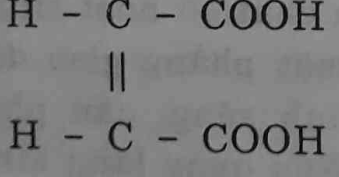
axit lactic L (−)

Khi có mặt một số nguyên tử cacbon bất đối trong phân tử, thì số đồng phân quang học được xác định bằng công thức $N = 2^n$, n là số lượng nguyên tử cacbon bất đối.

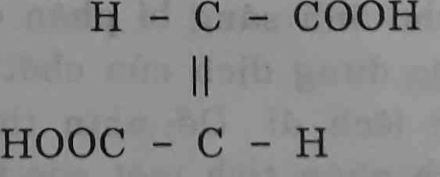
Hiện tượng quang hoạt rất phổ biến ở các hợp chất hữu cơ. Nó có ý nghĩa sinh học to lớn. Nhiều chất tự nhiên (hiđrat cacbon, protein, ancaloit) là các chất có hoạt tính quang học. Trong tự nhiên người ta gặp những đồng phân quang học nhất định : đồng phân quay phải hoặc đồng phân quay trái. Phép tổng hợp cho chúng ta hỗn hợp đều nhau của hai đồng phân, gọi là *hỗn hợp raxem*.

Đồng phân hình học (hoặc đồng phân *cis–trans*) được gây ra bởi sự có mặt liên kết kép giữa các nguyên tử cacbon trong phân tử hữu cơ, liên kết này loại trừ khả năng quay tự do của các nguyên tử cacbon.

Các nhóm thế những nguyên tử hiđro có thể nằm về một phía đối với liên kết kép - đồng phân *cis* và về hai phía - đồng phân *trans* :



Axit maleic
(đồng phân *cis*)



Axit fumaric
(đồng phân *trans*)

§100. BẢN CHẤT ELECTRON CỦA LIÊN KẾT GIỮA CÁC NGUYÊN TỬ TRONG PHÂN TỬ HỮU CƠ

Liên kết cộng hóa trị là kiểu liên kết hóa học chủ yếu giữa các nguyên tử trong hợp chất hữu cơ. Cũng có thể có liên kết ion và liên kết phối trí. Cấu trúc nguyên tử xét từ quan điểm của lí thuyết cơ lượng tử hiện đại, cũng như những khái niệm về các dạng liên kết hóa học và cấu trúc phân tử đã được xét ở các chương II và III của sách này.

Cacbon là nguyên tố có hóa trị ổn định nhất.

Bảng 10

Cấu trúc electron của nguyên tử cacbon

Hóa trị của các bon	Cấu hình electron	Số điện tử trên các obitan và spin của các electron					Chú thích
		K	L				
		1*s*	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
4	$1s^2\ 2s^1\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$	↑↓	↑	↑	↑	↑	Nguyên tử cacbon nằm ở trạng thái kích thích
2	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x\ 2p_y$	↑↓	↑↓	↑	↑		Nguyên tử cacbon nằm ở trạng thái cơ bản

Nguyên tử cacbon có hai lớp : **K** và **L**. Lớp **K** có obitan 1*s*. Obitan này hình cầu, có mật độ electron lớn nhất ở cách hạt nhân 0,529 *Å*. Lớp **L** có bốn obitan : obitan 2*s* có đối xứng cầu và ba obitan 2*p* ($2p_x$, $2p_y$ *và* $2p_z$) dạng tạ đôi , ba obitan này nằm theo ba hướng thẳng góc với nhau. Mỗi obitan 2*p* có hai nửa phân cách nhau bởi mặt phẳng nút và đi qua hạt nhân (xem hình 11).

Khi xuất hiện liên kết cộng hóa trị, thì xẩy ra sự biến dạng đám mây electron của các nguyên tử. Liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử được tạo thành do hai electron hóa trị, và nếu các số lượng tử khác như nhau thì các điện tử này có spin đối song. Biết rằng trong trường của hai hạt nhân, sự có mặt hai electron lợi hơn là sự có mặt mỗi electron hóa trị trong trường hạt nhân của mình, vì vậy sự hình thành liên kết cộng hóa trị sẽ dẫn đến sự giảm năng lượng. Sự hình thành liên kết cộng hóa trị xẩy ra là do sự che phủ các đám mây của những electron hóa trị thuộc hai nguyên tử nằm ở một khoảng cách xác định đối với nhau, ở đó lực hút và lực đẩy giữa các nguyên tử cân bằng nhau. Lực đẩy culông xuất hiện giữa các hạt nhân của những nguyên tử nằm gần hơn khoảng cách cân bằng xác định đó, còn lực hút xẩy ra ở các khoảng cách lớn hơn. Khi hình thành liên kết cộng hóa trị, hai electron trở thành chung cho cả hai nguyên tử và được hút bởi các hạt nhân của chúng. Sự che phủ cực đại các đám mây xẩy ra theo đường thẳng nối hai nguyên tử. Khi đó sẽ hình thành đám mây electron chung, mật độ electron của nó tăng lên giữa các hạt nhân.

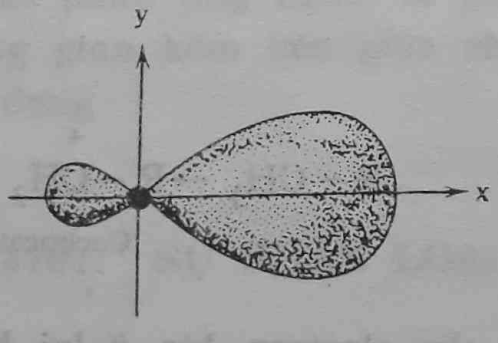
Khi hình thành liên kết cộng hóa trị, hai obitan *s* che phủ ít nhất (ví dụ khi các nguyên tử hiđro kết hợp thành phân tử).

Đại lượng che phủ obitan *s* với obitan *p* lớn hơn 1,7 lần, còn đại lượng che phủ hai obitan *p* lớn hơn ba lần so với đại lượng che phủ của hai obitan *s*. Các liên kết đơn giản đó có tên gọi là liên kết σ. Đối với các nguyên tử hóa trị một chúng không có hướng xác định trong không gian. Ở các nguyên tử nhiều hóa trị các liên kết σ định hướng dưới những góc xác định đối với nhau. Ở phân tử metan tất cả bốn liên kết tạo thành với nhau những góc bằng $109^{o}28'$

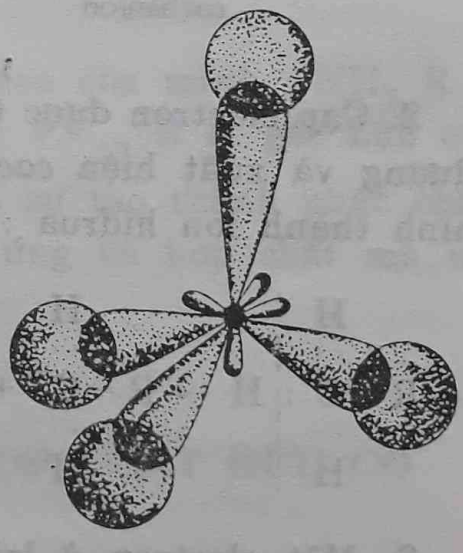
Nguyên tử cacbon ở lớp ngoài có 4 electron hóa trị. Một trong số chúng là electron 2*s* có đám mây hình cầu, và ba electron 2*p* có các đám mây nằm dưới những góc 90° đối với

nhau. Do đó, hình như bốn liên kết cộng hóa trị giữa cacbon và hiđro trong phân tử metan phải không tương đương nhau : một liên kết *s* và ba liên kết *p* . Nhưng thực nghiệm đã chỉ rõ, trên thực tế tất cả các liên kết C – H trong metan đều tương đương nhau và hướng đến các đỉnh của hình tứ diện đều.

Năm 1931 nhà hóa học Mỹ Paolinh đã cho thấy rằng không thể có các liên kết riêng rẽ đối với nhau. Khi hình thành các liên kết, các đám mây electron sẽ che phủ nhau. Ví dụ, trong phân tử metan các đám mây electron *s* và *p* của nguyên tử cacbon tạo thành bốn đám mây hỗn hợp, hay bốn đám mây *lai hóa*, tương đương nhau. Các obitan lai hóa có dạng quả lê kéo dài (h.44) và được kí hiệu là sp^3. Cấu hình *hình tứ diện* được hình thành khi có mặt sự lai hóa sp^3. Sự lai hóa các obitan của các electron hóa trị xẩy ra ở thời điểm tạo thành liên kết, vì sự lai hóa lợi về mặt năng lượng.



Hình 44. Hình dạng một trong bốn đám mây electron lai hóa của nguyên tử cacbon



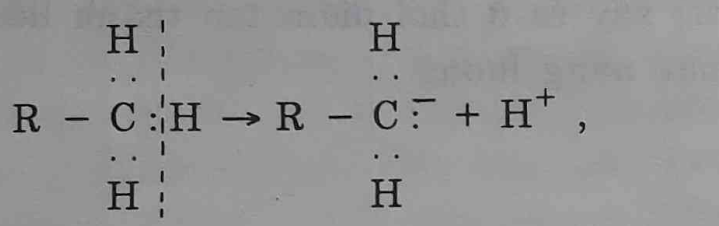
Hình 45. Sự phân bố không gian các đám mây electron trong phân tử metan.

Dạng obitan hình quả lê của nguyên tử cacbon bảo đảm cho các đám mây electron có mức độ che phủ lớn khi hình thành liên kết cộng hóa trị. Các phân tử sẽ trở nên bền hơn.

Liên kết đơn của các nguyên tử cacbon hình thành nhờ các obitan lai hóa cũng được gọi là liên kết σ. Hình 45 trình bầy sơ đồ phân bố không gian các đám mây electron trong phân tử metan.

Trong các hợp chất hữu cơ liên kết cộng hóa trị có thể bị đứt. Có thể xẩy ra ba trường hợp đứt liên kết C – H :

1. Cặp electron ở lại nguyên tử cacbon, khi đó hiđro bị tách ra dưới dạng proton, còn cacbon có điện tích âm. Như vậy, *cacbanion* sẽ được tạo thành :

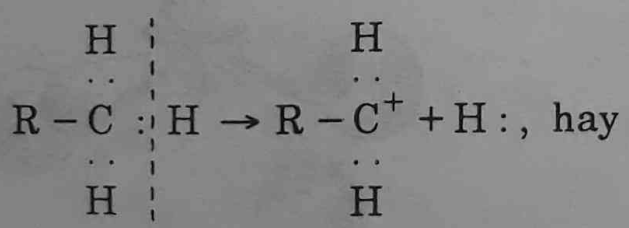


$$R-\overset{H}{\underset{H}{C}}:H \rightarrow R-\overset{H}{\underset{H}{C}}:^{-} + H^{+},$$

$$\text{hay } R-CH_3 \rightarrow R-\overline{C}H_2 + H^{+}$$

cacbanion

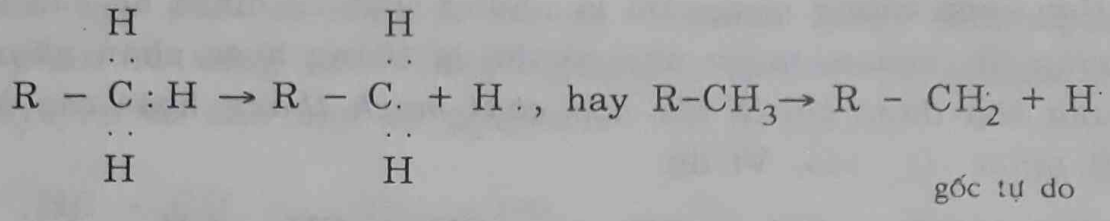
2. Cặp electron được tách theo hiđro. Khi đó cacbon tích điện dương và xuất hiện *cacbocation*, còn hiđro có hai electron sẽ hình thành ion hiđrua :



$$R-\overset{H}{\underset{H}{C}}:H \rightarrow R-\overset{H}{\underset{H}{C}}^{+} + H:, \text{ hay } \quad R-CH_3 \rightarrow R-\overset{+}{C}H_2 + \overset{-}{H}$$

Cacbocation

3. Một electron ở lại cacbon, còn electron kia ở lại hiđro. Khi đó tạo thành hai gốc, mỗi gốc chứa một electron độc thân. Gốc đó được gọi là *gốc tự do* . Gốc tự do còn có thể được tạo thành khi liên kết C – C bị đứt :



gốc tự do

$$R - CH_2 : CH_2 - R' \rightarrow R - CH_2^{\cdot} + R' - CH_2^{\cdot}$$

Các gốc tự do là những tiểu phân có thực, với thời gian tồn tại ngắn ngủi. Ví dụ đối với gốc của metan (gốc metyl - CH_3) thời gian tồn tại khoảng 10^{-3} *s*.

Sự đứt liên kết cộng hóa trị có thể xảy ra dưới tác dụng của các chất phản ứng, hoặc của các yếu tố vật lí như nhiệt độ, ánh sáng v.v.. Các chất phản ứng được chia ra thành *chất ái electron và chất ái nhân*, người ta phân biệt một cách tương ứng phản ứng *thế ái electron* và phản ứng *thế ái nhân*, hoặc phản ứng *cộng hợp ái electron* và phản ứng *cộng hợp ái nhân* Chất ái electron là chất có khuynh hướng kết hợp cặp electron. Đó là những hợp chất hoặc những ion chứa những nguyên tố có vỏ electron chưa được điền đầy : BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $R_3\overset{+}{C}$, $\overset{+}{N}O_2$, $SO_3\overset{+}{H}$, $\overset{+}{Br}$ v.v...

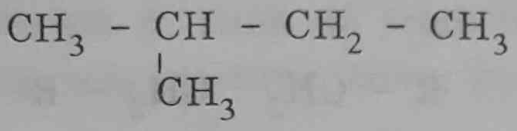
Chất ái nhân là chất cho cặp electron của mình : NH_3 R - NH_2 , $\overline{O}H$, R_2 S, $R_3\overline{C}$, $\overline{C}N$, LiR, $\overline{\overline{R}r}$ v.v..., R là gốc hữu cơ. Ở các phản ứng người ta giả thiết có sự tạo thành phức chất trung gian kém bền giữa chất phản ứng và hợp chất mà nó tác dụng.

§101. SỰ PHÂN LOẠI CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Cơ sở để phân loại các chất hữu cơ là cấu trúc của chúng. Các chất hữu cơ được chia ra làm ba nhóm lớn : hợp chất không vòng, hợp chất vòng và hợp chất dị vòng :

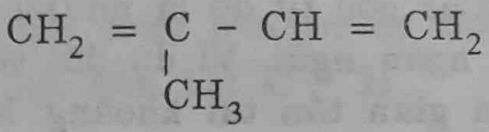
Hợp chất không vòng. Đó là những chất có mạch hở của các nguyên tử cacbon, mạch này có thể là thẳng hoặc phân nhánh. Chúng còn được gọi là các *hợp chất mạch thẳng* hoặc các *hợp chất thuộc dãy béo*. Ví dụ :

Butan mạch thẳng

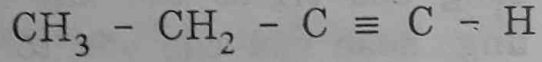


isopentan

divinyl, hoặc butađien

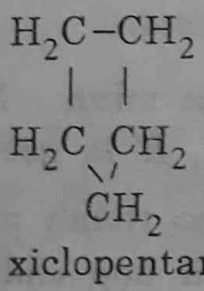


isopren

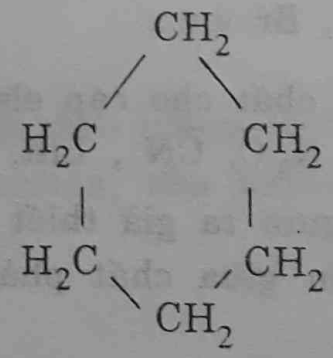


etylaxetilen

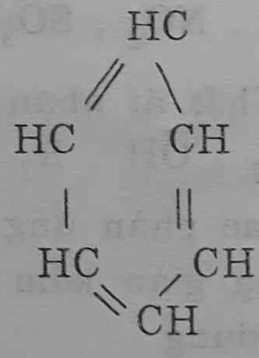
Các hợp chất vòng hoặc các hợp chất đóng vòng. Đó là những chất mà phân tử của chúng gồm các mạch cacbon khép kín thành vòng. Trong số các hợp chất này benzen và các dẫn xuất của nó tạo thành một nhóm lớn gọi là các hợp chất *thơm*. Ví dụ :



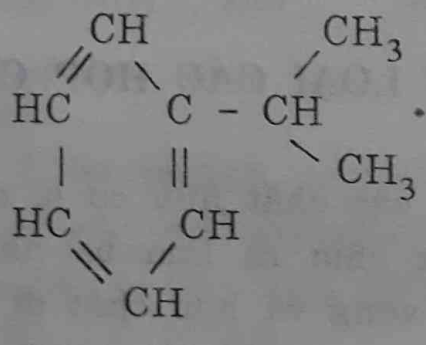
xiclopentan



xiclohexan

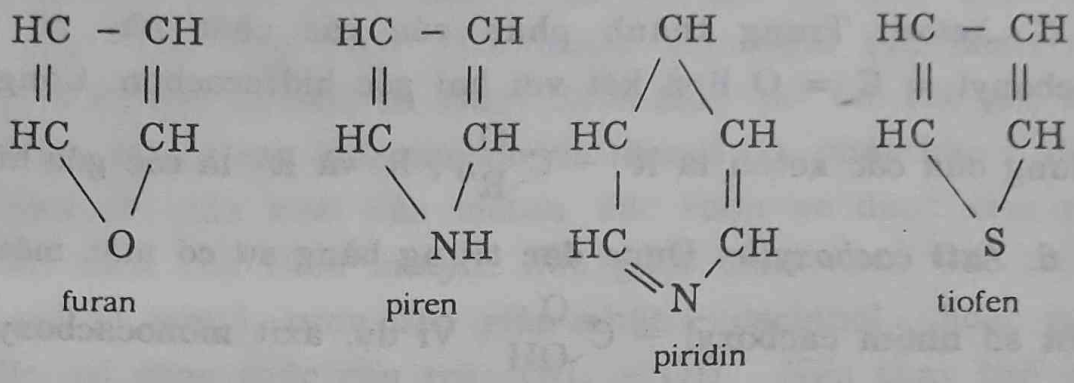


benzen



isopropylbenzen

Các hợp chất dị vòng là những chất mà trong thành phần các phân tử vòng của chúng ngoài các nguyên tử cacbon còn có nguyên tử của một số nguyên tố (O, S, N v.v...)



Bản thân mỗi nhóm nêu trên lại được chia thành các loại chất. Mỗi loại chất có một nhóm xác định các nguyên tử gọi là *nhóm chức*. Nhóm chức gây ra các tính chất hóa học đặc trưng cho loại chất đó. Các nhóm chức là :

–OH (*nhóm hiđroxyl, hoặc nhóm oxi*) ; CO (*nhóm cacbonyl*) ; $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ (*nhóm anđehit*) ; – COOH (*nhóm cacboxyl*) ; – SO_3H (*nhóm sunfo*) ; $-NO_2$ (*nhóm nitro*) – NH_2 (*nhóm amino*) ; –NO (*nhóm nitrozo*) ; – SH (*nhóm mecapto, nhóm tiol*) ; –N=N– (*nhóm azo*) v.v..

Chúng ta nêu ra một số loại chất hữu cơ.

1. Hiđrocacbon. Những chất chỉ gồm cacbon và hiđro. Chúng có thể no và không no. Hiđrocacbon không no chứa các liên kết đôi và liên kết ba giữa các nguyên tử cacbon.

2. Dẫn xuất halogen của hiđrocacbon. Có thể coi các chất này là dẫn xuất của hiđrocacbon, trong đó các nguyên tử hiđro được thay thế bởi các nguyên tử halogen. Công thức chung của các dẫn xuất halogen là RX, X là F, Cl, Br, I.

3. Rượu. Những chất mà các phân tử của chúng chứa các nhóm hiđroxyl – OH. Công thức chung của các rượu là ROH.

4. *Anđehit*. Chứa nhóm anđehit $-C\overset{O}{\underset{H}{}}$. Công thức chung của các anđehit là $R-C\overset{O}{\underset{H}{}}$.

5. *Xeton*. Trong thành phần của các chất này có nhóm cacbonyl = C = O liên kết với hai gốc hiđrocacbon. Công thức chung của các xeton là $R'-C\overset{O}{\underset{R''}{}}$, R' và R'' là các gốc hữu cơ.

6. *Axit cacboxylic*. Được đặc trưng bằng sự có mặt một hoặc một số nhóm cacboxyl $-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$. Ví dụ, axit monocacboxylic có công thức chung $R-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$.

7. *Ete*. Đó là những chất có công thức chung là R'–O–R''.

8. *Este* . Những hợp chất có công thức chung là $R-C\overset{O}{\underset{OR'}{}}$.

Các chất hữu cơ còn có thể chứa những nhóm chức khác. Có thể có một số nhóm chức, đồng thời các nhóm chức có thể giống nhau hoặc khác nhau. Ví dụ axit amin chứa đồng thời nhóm cacboxyl và nhóm amin.

§102. DANH PHÁP CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

Để gọi tên các hợp chất, trong hóa học hữu cơ có một số danh pháp : *danh pháp lịch sử : danh pháp hợp lí ; danh pháp Giơnevơ : danh pháp Liexơ : danh pháp IUPAC.*

Danh pháp lịch sử xuất hiện từ thời xưa, khi đó các hợp chất hữu cơ mang những tên gọi ngẫu nhiên. Phần lớn những tên gọi này nói lên nguồn gốc của các chất.

Ví dụ các axit focmic, axetic, oxalic, malic, tactric, rượu metylic v.v... Danh pháp này không cho phép gọi tên các đồng phân cấu trúc.

Cơ sở của *danh pháp hợp lí* là tên gọi các hợp chất đơn giản nhất. Các hợp chất khác được xem như dẫn xuất của chúng, ở đó các nguyên tử hiđro được thay thế bởi các gốc hữu cơ. Ví dụ, tất cả các hiđrocacbon no theo danh pháp hợp lí được xem như các dẫn xuất của metan, các rượu no được xem như các dẫn xuất của rượu metylic đơn giản nhất v.v... Gốc . CH_3 được gọi là metyl, rượu đơn giản nhất - cacbinol , hoặc rượu metylic, có công thức cấu trúc $CH_3 - OH$. Nếu thay thế một nguyên tử hiđro trong cacbinol bằng gốc. CH_3, thì thu được metylcacbinol , $CH_3 - CH_2OH$ (rượu etylic). Sẽ thu được đimetylcacbinol, nếu thay thế hai nguyên tử hiđro trong cacbinol bằng gốc metyl :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup CH - OH$$

Tiếp đầu ngữ *đi* có nghĩa là hai. Khi thế tất cả các nguyên tử hiđro bằng các gốc metyl thì thu được trimetylcacbinol :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup\!\diagdown C - OH$$

Các nguyên tử hiđro trong cacbinol có thể được thay thế bởi các gốc phức tạp hơn.

Danh pháp hợp lí cho phép gọi tên các hợp chất hữu cơ tương đối đơn giản. Trong trường hợp các hợp chất phức tạp hơn, ví dụ bắt đầu từ các hiđrocacbon có thành phần C_8H_{18}, không phải tất cả các đồng phân cấu trúc đều có thể được gọi tên nhờ danh pháp này. Vì vậy, để chỉnh lí lại danh pháp các hợp chất hữu cơ, hội nghị quốc tế các nhà hóa học ở Pari năm 1889 đã thành lập Ủy ban hóa học quốc tế, công việc của Ủy

ban này được hoàn thành ở hội nghị hóa học quốc tế năm 1892 tại Giơnevơ, tại đây đã đưa ra danh pháp *Giơnevơ*.

Cơ sở của *danh pháp Giơnevơ* là tên gọi các hiđrocacbon no. Theo danh pháp này dãy các hợp chất đồng đẳng được kí hiệu bằng đuôi từ : Các hiđrocacbon no có đuôi an (đối với chúng tên gọi lịch sử được giữ nguyên) ; hiđrocacbon dạng etilen có đuôi en, hiđrocacbon dạng axetilen có đuôi *in*, rượu - *ol*, anđehit - *al*, xeton - *on*, axit - *oic* . Ví dụ : $CH_3 - CH_2 - CH_3$ (prop*an*) ; $CH_3 - CH = CH_2$ (prop*en*) ; $CH_3 - C \equiv CH$ (prop*in*) ; $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ (propan*ol*) ; $CH_3 - CH_2 - C\overset{O}{\underset{H}{}}$ (propan*al*) ; CH_3-CO-CH_3 (propan*on*) ; $CH_3 - CH_2 - COOH$ (axit propan*oic*).

Tên gọi các hợp chất đồng phân được hình thành như sau :

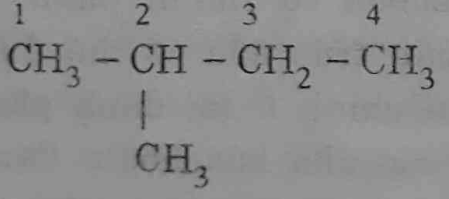
1. Chọn mạch chính - mạch cacbon không phân nhánh dài nhất có chứa nhóm chức đặc trưng cho dẫy đồng đẳng đó, ví dụ chứa liên kết đôi.

2. Các gốc hiđrocacbon nằm ở mạch nhánh được xem như nhóm thế nguyên tử hiđro ở mạch chính. Một số nhóm chức, ví dụ các halogen, nhóm amin $-NH_2$, nhóm nitro - NO_2 v.v.. có thể coi là các nhóm thế.

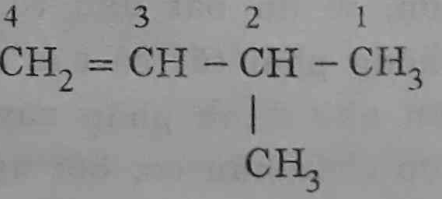
3. Các nguyên tử cacbon của mạch được đánh số, bắt đầu từ đầu mút có nhóm thế hoặc nhóm chức đứng gần hơn.

4. Gọi tên hiđrocacbon no tương ứng với mạch chính và thay đổi hoặc thêm đuôi tương ứng với dãy đồng đẳng đó.

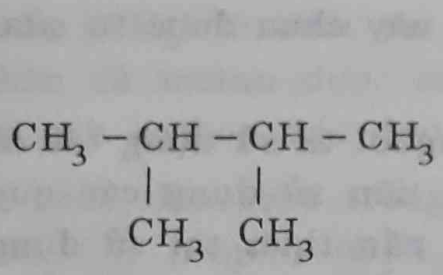
5. Vị trí của gốc (bắt đầu từ gốc đơn giản nhất) và của các nhóm chức được xác định bởi nguyên tử cacbon tương ứng của mạch chính. Các gốc giống nhau được tổng cộng lại. Ví dụ :



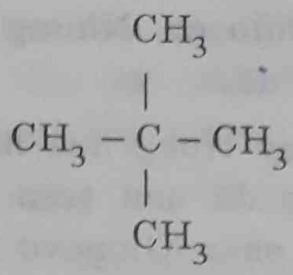
2 - metylbutan



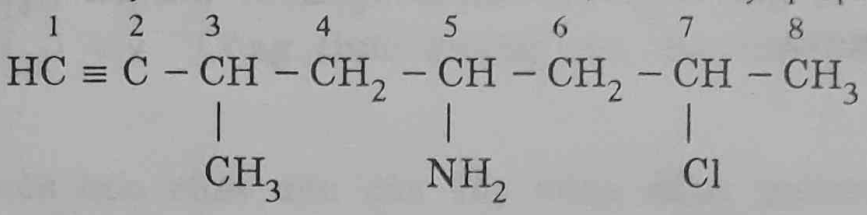
2 - metylbuten-3



2,3 - đimetyl butan



2,2 - đimetyl propan



3 - metyl - 7 clo- 5 - amino octin - 1

Khi hóa học hữu cơ tiếp tục phát triển, thì danh pháp Giơnevơ cần phải hoàn thiện thêm. Ví dụ, nhiều hợp chất vòng và các hợp chất cơ nguyên tố không thể gọi tên theo danh pháp Giơnevơ.

Năm 1930 ở hội nghị lần thứ mười của hội hóa học lí thuyết và thực hành quốc tế (International Union of Pure and Applied Chemistry, viết tắt là IUPAC) họp ở Liezơ đã công nhận danh pháp mới các hợp chất hữu cơ. *Ở danh pháp Liezơ* người ta sử dụng các cách cấu trúc tên gọi giống như ở danh pháp Giơnevơ, chỉ khác ở cách sử dụng chúng. Ví dụ đối với mỗi hợp chất danh pháp Liezơ cho phép không phải một, mà một số tên gọi, trong số đó nên chọn tên gọi nào thuận lợi và đơn giản nhất. Cơ sở của danh pháp có thể không phải là mạch cacbon dài nhất, mà có thể là mạch ngắn hơn, nhưng phân nhánh nhiều hơn hoặc có chứa nhóm chức.

Danh pháp Liezơ làm cho các tên gọi thêm đa dạng. Nhưng một số sổ tay lớn và tái bản nhiều lần lại không chú ý đến các quy tắc của nó. Điều đó gây ra sự nhầm lẫn to lớn trong tên gọi các hợp chất hữu cơ. Vì vậy năm 1957 ở hội nghị họp tại Pari người ta thừa nhận một danh pháp mới đối với các hiđrocacbon, với tất cả các dạng hợp chất vòng và hợp chất cơ nguyên tố, danh pháp này mang tên là quy tắc IUPAC năm 1957. Danh pháp IUPAC loại trừ sự đa dạng trong tên gọi các

hợp chất hữu cơ. Nhưng danh pháp này chưa được tu sửa một cách triệt để.

Hiện nay trong hóa học hữu cơ người ta sử dụng tất cả các danh pháp đã nêu trên. Ở Nga ưu tiên sử dụng các quy tắc của danh pháp Giơnevơ và chỗ nào cần thiết thì sử dụng các quy tắc IUPAC, mà cơ sở của chúng là các quy tắc của danh pháp Giơnevơ.

CHƯƠNG XVII

HIĐROCACBON

Hiđrocacbon là những hợp chất hữu cơ đơn giản nhất, chỉ gồm có cacbon và hiđro. Các hiđrocacbon được chia ra thành hiđrocacbon no, không no, vòng no và thơm.

§103. HIĐROCACBON NO

Các hiđrocacbon mà trong phân tử của chúng các nguyên tử cacbon liên kết với nhau bằng liên kết đơn, còn những hóa trị còn lại được bão hòa bởi các nguyên tử hiđro, được gọi là các *hiđrocacbon no*, hoặc các *ankan* hoặc các *parafin*. Trong hiđrocacbon no tất cả các liên kết đều là liên kết σ.

Tên gọi ankan đối với các hiđrocacbon no là theo danh pháp quốc tế các hợp chất hữu cơ.

Tên gọi parafin đối với các hiđrocacbon no xuất phát từ các từ La tinh *parum* – ít, *affinitas* – ái lực, vì chúng ít có khả năng phản ứng với các chất khác.

Metan (CH_4) là chất đại diện đầu tiên của các hiđrocacbon no. Phân tử metan được cấu trúc sao cho tất cả bốn đơn vị hóa trị của cacbon đều được bão hòa (no) bởi hiđro.

Các chất tiếp theo trong dãy đồng đẳng hiđrocacbon no là etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), butan (C_4H_{10}), pentan (C_5H_{12}), hexan (C_6H_{14}), heptan (C_7H_{16}), octan (C_8H_{18}), nonan (C_9H_{20}), đecan ($C_{10}H_{22}$) v.v.. Công thức chung của các hiđrocacbon no là C_nH_{2n+2}.

Tên gọi của bốn chất đầu của dãy đồng đẳng metan có tính chất lịch sử. Cơ sở tên gọi của các hiđrocacbon no còn lại là các số từ Hi lạp và đuôi *an*. Khi gọi tên các đồng phân của hiđrocacbon no người ta sử dụng danh pháp hợp lí cũng như danh pháp Giơnevơ

Tên các gốc hiđrocacbon xuất phát từ tên gọi của hiđrocacbon tương ứng. Tên gốc hóa trị một được tạo thành bằng cách thay đuôi *an* bằng đuôi *yl*, còn gốc hóa trị hai bằng cách thay đuôi *an* bằng đuôi *yliđen* (ngoại lệ là tên gọi gốc hóa trị hai tương ứng với metan, gốc này được gọi là là *metylen*) :

CH_4 (metan)	CH_3 - *(metyl)* ,	$H_2C\leq$	(me*tylen*)
C_2H_6 (etan)	C_2H_5 - *(etyl)* ,	$CH_3 - CH\leq$	(et*yliđen)*
C_3H_8 (propan)	C_3H_7 - (propy*l*) ,	$C_2H_5 - CH\leq$	(propy*liđen)*
C_4H_{10} (butan)	C_4H_9 - (buty*l*),	$C_3H_7 - CH\leq$	(buty*liđen)*

Các gốc hóa trị một có tên gọi chung là *ankyl* và thường được kí hiệu là R.

Dưới tác dụng của nhiệt và ánh sáng, nhiều chất hữu cơ có thể bị phân hủy thành các gốc tự do ; các gốc này tồn tại trong vòng phần trăm, phần nghìn giây và rất hoạt động. Các gốc khá dễ phản ứng với các phân tử chất hữu cơ (ví dụ, với các hợp chất chưa no), tạo thành các gốc mới.

Hiện nay, khả năng này của các gốc tự do được sử dụng rộng rãi để khơi mào các quá trình *trùng hợp hóa* các hợp chất không no :

$$R : R \xrightarrow{\text{Đun nóng}} 2R.$$

$$R. + CH_2 = CH_2 \rightarrow R - CH_2 - CH_2.$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2. + CH_2 = CH_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2. \text{ v.v...}$$

Nhiều phản ứng (ví dụ crackinh các sản phẩm dầu mỏ, phản ứng nổ, oxi hóa các chất hữu cơ v.v..) tiến hành với sự tham gia của các gốc tự do.

Trong dãy đồng đẳng hiđrocacbon no người ta quan sát được một trong các dạng đồng phân cấu trúc, tức là đồng phân mạch. Metan, etan và propan không có đồng phân. Butan tồn tại dưới dạng hai đồng phân :

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

butan mạch thẳng
(*n* – butan)

và $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$

isobutan, hay
2 - metylpropan

Pentan có thể có ba đồng phân :

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

n - pentan

$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3$

isopentan hay 2 - metylbutan

$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$

tetrametylmetan, hay
2,2 - đimetylpropan

Khi chuyển sang các chất cao hơn của dãy đồng đẳng, thì số đồng phân có thể có về mặt lí thuyết tăng lên rất nhanh.

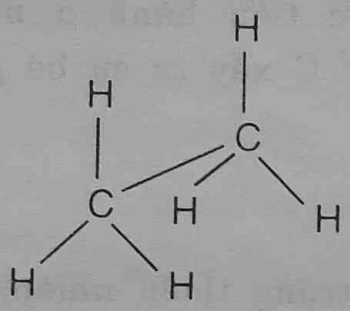
Công thức cấu trúc của các hiđrocacbon no không phải là công thức cứng nhắc. Liên kết đơn σ cho phép các nhóm nguyên tử có thể quay tự do. Do chuyển động nhiệt, phân tử của các

hợp chất hữu cơ không ngừng thay đổi hình dạng của mình. Các trạng thái riêng rẽ mà các phân tử đi qua trong quá trình quay tự do quanh liên kết σ được gọi là các cấu dạng.

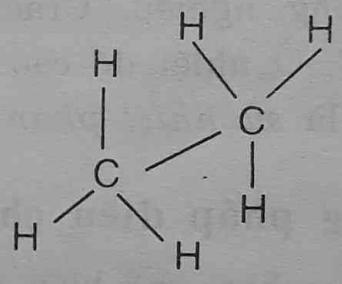
Khi có mặt những trở ngại không gian, hoặc do bản chất electron giống hoặc khác nhau của các nguyên tử hoặc các nhóm thay thế hiđro, mà sự quay theo trục nối hai nguyên tử cacbon có thể bị cản trở, dẫn đến hiện tượng đồng phân quay.

Một số đồng phân quay có thể lợi hơn về mặt năng lượng, làm cho sự quay bị cản lại.

Ví dụ đối với etan có thể có hai cấu dạng :



Dạng khuất



Dạng xen kẽ

Đối với etan dạng xen kẽ về mặt năng lượng lợi hơn 12,54 *kJ/mol* so với dạng khuất, vì lớp vỏ electron của các nguyên tử hiđro đẩy lẫn nhau.

Tính chất lí học

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các hiđrocacbon tăng dần khi tăng số nguyên tử cacbon. Khí đó tỉ khối cũng tăng lên. Bốn hiđrocacbon đầu là chất khí, các hiđrocacbon tiếp theo (đến pentađecan, $C_{15}H_{32}$, kể cả nó) là chất lỏng, còn các hiđrocacbon từ 16 và nhiều hơn nguyên tử cacbon là chất rắn.

Tất cả các parafin đều nhẹ hơn nước và không tan trong nước.

Tính chất hóa học

Các hiđrocacbon no có tính trơ hóa học, vì tất cả hóa trị trong các phân tử của chúng đều được bão hòa. Chúng không có khả năng tham gia phản ứng kết hợp, điển hình đối với chúng là *phản ứng thế*. Phản ứng oxi hóa các hiđrocacbon no (đốt cháy, oxi hóa thành rượu, anđehit và axit) chỉ tiến hành ở nhiệt độ cao.

Các hợp chất cao trong dãy đồng đẳng metan có thể chuyển thành các hiđrocacbon với khối lượng phân tử nhỏ. Điều này được thực hiện nhờ phản ứng *crackinh*. Crackinh là quá trình bẻ gẫy mạch các hiđrocacbon bằng nhiệt. Nó được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Crackinh được tiến hành ở nhiệt độ 450 - 550°C. Ở nhiệt độ cao hơn 550° C xẩy ra sự bẻ gẫy sâu xa hơn, gọi là *sự nhiệt phân* .

Các phương pháp điều chế

Các hiđrocacbon phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên. Nguồn chủ yếu của chúng là dầu mỏ, osokerit (sáp mỏ), khí thiên nhiên và các khí đi kèm. Các hiđrocacbon có thể được điều chế và tổng hợp. Một trong những phương pháp tổng hợp có ý nghĩa chung (phản ứng Uyêcxơ) là tương tác của natri kim loại với dẫn xuất halogen của các hiđrocacbon :

$$\begin{matrix} CH_3 - CH_2 - Br \\ CH_3 - CH_2 - Br \end{matrix} + 2Na \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2NaBr.$$

METAN. Khí không mầu, không mùi, nhẹ hơn không khí, ít tan trong nước, cháy cho ngọn lửa mầu xanh nhạt. Metan là hợp phần chính của khí thiên nhiên (90 - 98%). Nó chứa lượng lớn trong các khí của sự khai thác dầu mỏ và các khí của quá trình crackinh các sản phẩm dầu mỏ, cũng như có trong những khí thoát ra khi chưng khô gỗ, than bùn và than đá.

Metan thường được gọi là khí đầm lầy, vì nó được tạo thành trong các đầm lầy khi các cặn bã thực vật thối rữa không có không khí, cũng như khi phân hủy chậm than đá ở dưới đất.

Metan có thể được điều chế khi cho hiđro kết hợp với cacbon ở nhiệt độ khoảng 500°C, có mặt chất xúc tác (niken) :

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4.$$

cũng như từ khí ướt :

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{\text{Đun nóng}} CH_4 + H_2O$$

Bằng cách sau cùng có thể điều chế được cả các hiđrocacbon no khác. Phương pháp điều chế các hiđrocacbon từ khí ướt có ý nghĩa công nghiệp. Nó được gọi là phép tổng hợp Oclôp - Fise - Trôpsơ.

Ở các điều kiện phòng thí nghiệm, metan được điều chế bằng cách cho nhôm cacbua phản ứng với nước :

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4,$$

hoặc khi đun nóng hỗn hợp natri axetat với kiềm natri :

$$CH_3 - COONa + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + CH_4.$$

Khi đốt cháy metan thì tạo thành khí cacbonic và nước :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O .$$

Metan với không khí hoặc với oxi tạo thành hỗn hợp nổ.

Khi cho metan và các hiđrocacbon no khác tương tác với halogen thì xảy ra phản ứng thế. Các nguyên tử hiđro trong metan được thế bởi các nguyên tử halogen, đồng thời phản ứng tiến hành theo các giai đoạn, hình thành hỗn hợp một số chất :

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Clorua metyl}}{CH_3Cl} + HCl,$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Clorua metylen}}{CH_2Cl_2} + HCl,$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Clorofom}}{CHCl_3} + HCl,$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Tetraclorua cacbon}}{CCl_4} + HCl,$$

Khi chiếu tia tử ngoại thì phản ứng giữa metan và clo xảy ra mãnh liệt. Khi đó phản ứng có thể tiến hành theo hướng khác

$$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl.$$

Sự clo hóa các hiđrocacbon cao xảy ra êm dịu hơn. Cơ chế của các phản ứng thế có thể mang tính chất gốc hoặc tính chất ion. Ví dụ, nếu tiến hành phản ứng giữa clo và hiđrocacbon khi đun nóng hoặc ở ngoài ánh sáng, thì sẽ xảy ra cơ chế thế gốc. Dưới tác dụng của nhiệt hoặc của lượng tử ánh sáng, sự phân hủy phân tử clo thành các gốc sẽ xảy ra :

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl.$$

Nguyên tử clo (gốc) có động năng cao sẽ tác dụng với hiđrocacbon, kết quả là xảy ra phản ứng dây chuyền :

$$CH_3 - CH_3 + Cl. \rightarrow HCl + CH_3 - CH_2.$$

$$CH_3 - CH_2. + Cl_2 \rightarrow CH_3 - CH_2Cl + Cl. \text{ v.v..}$$

Ở nhiệt độ thường phản ứng mang tính chất ion. Trong trường hợp này xảy ra phản ứng thế ái nhân. Ví dụ có thể biểu diễn phản ứng giữa etan và brom như sau :

$$CH_3 - CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3 - \overset{\overset{H}{|}}{\overset{\delta+}{C}}\overset{|}{\underset{H}{}} - \boxed{\overset{\delta-}{H} \ldots \overset{\delta+}{Br}} - \overset{\delta-}{Br} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - CH_2Br + HBr,$$

$\delta +$ và $\delta -$ là các điện tích từng phần.

Metan có tầm quan trọng thực tế to lớn. Trong công nghiệp nó là nguyên liệu để điều chế nhiều sản phẩm hóa học quan trọng. Ví dụ, khi oxi hóa không hoàn toàn metan thì thu được axetilen :

$$4CH_4 + 2O_2 \rightarrow CH \equiv CH + H_2O + CO + CO_2 + 6H_2.$$

Để thực hiện phản ứng này, người ta đun nóng metan và oxi riêng đến 500° C, sau đó trộn lẫn với tỉ lệ 2 : 1 . Hỗn hợp được cho vào buồng đốt, ở đó nó nằm ở nhiệt độ cao hơn 1000°C. Sau đó các khí được làm lạnh, rồi từ các khí đó người ta tách ra được axetilen.

Bằng cách tương tự, từ metan người ta điều chế được rượu metylic và fomanđehit :

$$CH_4 \xrightarrow{O_2} CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{O_2} H-C(=O)-H$$

Metan được sử dụng để điều chế *khí tổng hợp*, đó là hỗn hợp cacbon oxit CO với hiđro. Axetilen có với tính cách là tạp chất của khí tổng hợp.

Khí tổng hợp được điều chế bằng cách nhiệt phân metan ở nhiệt độ 1400 - 1500°C, đồng thời xảy ra sự oxi hóa.

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2,$$

$$2CH_4 \rightarrow CH \equiv CH + 3H_2.$$

Metan, axetilen, fomanđehit, rượu metylic và khí tổng hợp là nguyên liệu cho nhiều quá trình sản xuất hóa học.

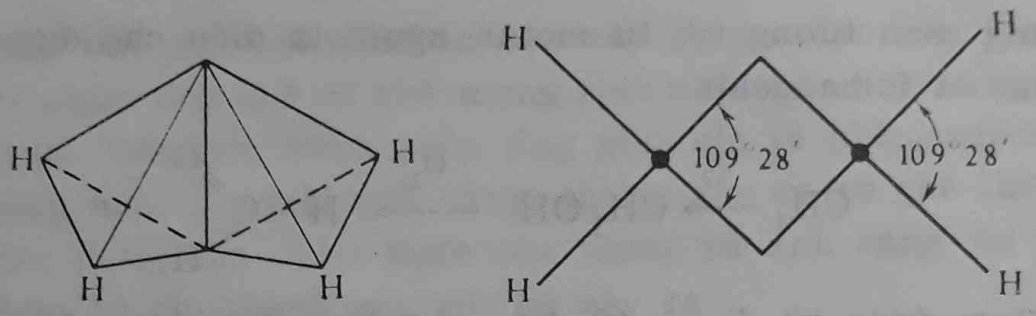
§104. HIĐROCACBON KHÔNG NO

Hiđrocacbon không no là những hợp chất hữu cơ có chứa các liên kết bội (đôi hoặc ba) giữa các nguyên tử cacbon. Quan trọng nhất trong số các hiđrocacbon không no là hiđrocacbon họ etilen chứa một liên kết kép, họ đien chứa hai liên kết kép và họ axetilen chứa một liên kết ba.

Bản chất electron của liên kết đôi

Trong hóa lập thể cổ điển liên kết kép giữa các nguyên tử cacbon được coi như là sự kết hợp hai nguyên tử tứ diện theo

cạnh, nghĩa là liên kết được hình thành do hai liên kết đơn của mỗi nguyên tử cacbon, nếu cho rằng các hóa trị hướng đến các đỉnh của hình tứ diện (h.46)



Hình 46. Mô hình cấu trúc etilen, theo quan niệm của hóa lập thể cổ điển.

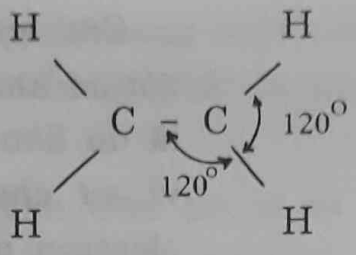
Nhưng sự hình dung như vậy không được thực nghiệm xác nhận. Hiện nay người ta biết chính xác độ dài của liên kết σ C – C trong etan và khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon trong etilen :

$CH_3 - CH_3$	$H_2C = CH_2$
1,54 Å	1,33 Å

Người ta còn biết được góc giữa các liên kết. Trong etan các góc này bằng 109° 28', còn trong etilen là 120°.

Năm 1930 nhà hóa học Đức E.Huckel đã giải thích bản chất của các liên kết bội khi sử dụng lí thuyết hóa lượng tử. Ông chỉ rằng liên kết đôi gồm liên kết σ và liên kết π.

Trong phân tử etilen ba electron hóa trị của mỗi nguyên tử cacbon, tức là các electron $2s$, $2p_x$ và $2px_y$, tham gia tạo thành các liên kết σ giữa các nguyên tử cacbon và hiđro. Khi đó sẽ xảy ra sự lai hóa ba obitan tương ứng, gọi là sự lai hóa sp^2 hoặc sự lai hóa *tam phương*. Do sự lai hóa, mà tất cả sáu

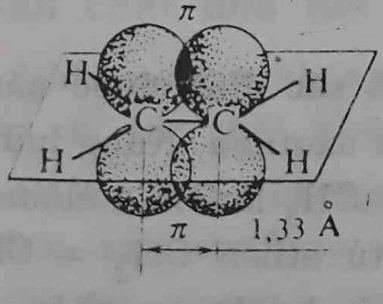


nguyên tử của phân tử etilen đều nằm trong một mặt phẳng, còn góc hóa trị bằng 120° :

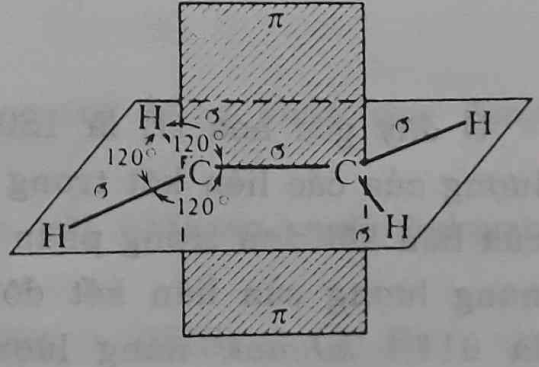
Electron hóa trị thứ tư $2p_z$ ở cả hai nguyên tử cacbon không bị lai hóa, hai electron này tạo thành một liên kết đặc biệt gọi là liên kết π, còn electron tạo thành nó được gọi là electron π.

Về bản chất liên kết π khác căn bản với liên kết σ. Liên kết π được hình thành do sự che phủ các đám mây của hai electron $2p_z$ (các electron π) có dạng khối số 8 và nằm trong mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng của phân tử (h.47). H.48 là sơ đồ phân bố các liên kết σ và π trong phân tử etilen. Có nghĩa là liên kết đôi gồm một liên kết σ và một liên kết π.

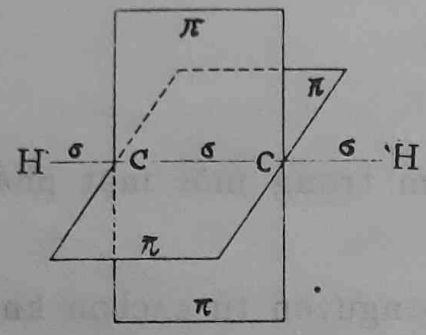
Nếu biểu diễn liên kết đôi bằng hai gạch nối, thì cần nhớ và chú ý đến bản chất electron của nó.



Hình 47. Sự phân bố các đám mây electron π trong phân tử etilen.



Hình 48. Sơ đồ phân bố các liên kết σ và π trong phân tử etilen.



Hình 49. Sơ đồ phân bố các liên kết σ và π trong phân tử axetilen.

Các hợp chất chứa liên kết đôi có khả năng phản ứng cao là do liên kết π kém bền hơn, vì sự che phủ các đám mây electron nằm ngoài mặt phẳng của phân tử. Vì vậy tác động của các thuốc thử hóa học trước tiên hướng đến các nguyên tử cacbon nối với nhau bằng liên kết bội. Khi đó xảy ra sự phân cực liên kết bội. Sau đó phân tử có cực của thuốc thử sẽ dễ dàng kết hợp với phân tử có cực của hiđrocacbon. Về mặt nhiệt động, liên kết π bền hơn so với liên kết đơn σ. Bằng điều này người ta giải thích được tính chất của các hiđrocacbon no là khi đun nóng mạnh thì các nguyên tử hiđro bị tách ra và chuyển thành các hiđrocacbon không no. Khi hình thành liên kết đôi thì giữa các nguyên tử cacbon có sự hút phụ, kết quả là khoảng cách giữa chúng rút ngắn lại (từ 1,54 Å đến 1,33 Å).

Bản chất electron của liên kết ba

Độ dài của liên kết ba nhỏ hơn của liên kết đôi :

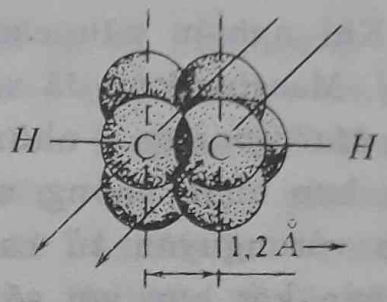
$$H - C \equiv C - H$$

1,20 Å

Ở đây góc hóa trị là 180°. Người ta đã xác định được năng lượng của các liên kết trong etan, etilen và axetilen. Năng lượng của liên kết đơn trong phân tử etan $CH_3 - CH_3$ là 346,4 *kJ/mol*, năng lượng của liên kết đôi trong phân tử etilen $CH_2 = CH_2$ là 611,1 *kJ/mol*, năng lượng của liên kết ba trong phân tử axetilen $CH \equiv CH$ là 834,3 *kJ/mol*. Năng lượng của hai liên kết đơn bằng 692,8 *kJ/mol*, còn năng lượng của ba liên kết đơn

là 1139 *kJ/mol*. Có nghĩa năng lượng của liên kết ba cũng như của liên kết đôi đều không phải là tổng cộng năng lượng của các liên kết đơn.

Liên kết ba gồm một liên kết σ và hai liên kết π. Trong phân tử axetilen hai electron hóa trị của mỗi nguyên tử cacbon, tức là các electron 2*s* và 2*p* được sử dụng để tạo thành liên kết σ giữa các nguyên tử cacbon và hiđro. Chúng bị lai hóa. Sự lai hóa này được gọi là sự lai hóa *sp* hay sự lai hóa đường thẳng. Electron $2p_y$ *và* $2p_x$ của mỗi nguyên tử cacbon không bị lai hóa. Nhờ chúng mà hình thành hai liên kết π có các đám mây electron nằm ở hai mặt phẳng thẳng góc với nhau. Sơ đồ phân bố các liên kết σ và π trong phân tử axetilen được trình bày ở h.49 còn sự phân bố các đám mây electron được trình bầy ở h.50.



Hình 50. Sự phân bố các đám mây electron trong phân tử axetilen

Tính chất lí học của các hiđrocacbon không no giống tính chất của các hiđrocacbon no. Ở điều kiện thường các chất có số nguyên tử cacbon thấp là chất khí, các chất trung bình là chất lỏng, còn các chất cao là chất rắn. Chúng không tan trong nước, tan tốt trong các dung môi hữu cơ.

Tính chất hóa học

Hiđrocacbon không no được đặc trưng bằng phản ứng cộng hợp với các chất khác nhau.

Chẳng hạn, chúng dễ cộng hợp với halogen, axit halogen hiđric, axit sunfuric v.v..

$$\underset{\text{Propilen}}{CH_3 - CH = CH_2} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{Bromua propilen}}{CH_3 - CHBr - CH_3Br}$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + HBr \rightarrow \underset{\text{Bromua isopropyl}}{CH_3 - CHBr - CH_3}$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + HOSO_2OH \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{O - SO_2OH}{|}}{CH} - CH_3$$

Axit isopropylsunfuric

Khi nghiên cứu các phản ứng cộng hợp, nhà bác học Nga V.V. Maccôpnicôp đã xác lập được một quy tắc mang tên là *quy tắc Maccôpnicôp* : những chất chứa hiđro linh động kết hợp với các hợp chất không no như thế nào để nguyên tử hiđro kết hợp với nguyên tử cacbon bị hiđro hóa lớn nhất (nguyên tử cacbon kết hợp với số lớn nhất nguyên tử hiđro), còn gốc của phân tử (ví dụ gốc của axit sunfuric) kết hợp với nguyên tử cacbon bị hiđro hóa kém nhất. Quy tắc này có thể có ngoại lệ. Khi có mặt một số chất (ví dụ peoxit) thì sự kết hợp có thể xảy ra ngược với quy tắc Maccôpnicôp.

Nguyên nhân của sự kết hợp dễ dàng các halogen và các axit vào các liên kết bội là do sự phân cực từng phần của chúng. Theo quy tắc Maccôpnicôp sự kết hợp các chất phản ứng không đối xứng, ví dụ các axit halogenhiđric, vào liên kết đôi không đối xứng được giải thích ở chỗ cation kết hợp với nguyên tử cacbon có mật độ electron tăng của phân tử hiđrocacbon không no bị phân cực, còn anion kết hợp với nguyên tử cacbon có mật độ electron giảm

$$CH_3 - \overset{\delta+}{C}H = \overset{\delta-}{C}H_2$$

$$Cl^- \quad H^+$$

$$Br^- \quad H^+$$

$$HOSO_2O^- \quad H^+$$

Khác với hiđrocacbon no, hiđrocacbon không no dễ bị oxi hóa ở nhiệt độ thấp, khi đó tác dụng của chất oxi hóa hướng đến liên kết bội. Sự oxi hóa xảy ra chậm ngay cả dưới tác dụng của oxi không khí. Khi tiến hành phản ứng ở các điều kiện ngặt nghèo (ví dụ khi tác dụng với hỗn hợp cromic) thì xảy ra sự đứt liên kết bội và tạo thành axit hoặc xeton.

Giống như các hợp chất hữu cơ không no khác, các hiđrocacbon không no có khả năng thực hiện phản ứng *trùng hợp*. Phản ứng *trùng hợp là phản ứng kết hợp tương hỗ các phân tử chất không no (monome) nhờ các liên kết bội*

Tham gia tạo thành phân tử lớn có thể là số nhỏ, cũng có thể là số lớn phân tử monome. Trong trường hợp sau sự trùng hợp dẫn đến tạo thành *hợp chất cao phân tử* (polime). Thường thường khối lượng phân tử của polime điều chế bằng phương pháp trùng hợp là bội số khối lượng phân tử của các monome : $M = n \cdot m$; M là khối lượng phân tử của polime, m là khối lượng phân tử của monome, n là độ trùng hợp.

Có thể trình bầy sơ đồ quá trình trùng hợp etilen như sau :

$$CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 + \ldots \rightarrow$$
$$\ldots - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \ldots$$
$$n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow (\ - CH_2 - CH_2 - \ )_n$$

Một số chất không no được trùng hợp ngay ở nhiệt độ thường. Sự trùng hợp sẽ tăng nhanh khi tăng nhiệt độ, áp suất, khi chiếu sáng (đặc biệt dưới tác dụng của các tia tử ngoại hoặc tia phóng xạ) dưới ảnh hưởng của chất xúc tác (chất khơi mào). Tốc độ trùng hợp còn phụ thuộc vào cấu trúc của monome.

Người ta phân biệt hai cơ chế trùng hợp : cơ chế *gốc* và cơ chế *ion*. Trong trường hợp đầu các monome chuyển thành gốc tự do, các phân tử monome sẽ kết hợp liên tiếp với các gốc này. Có thể hình dung cơ chế trùng hợp gốc dưới ảnh hưởng của chất khơi mào theo sơ đồ sau.

Khi đun nóng và có mặt chất khơi mào thì tạo thành các gốc tự do :

$$R : R \rightarrow 2\ R.,$$

sau đó xảy ra sự kích thích mạch :

$$R + CH_2 \overset{\frown}{=} \overset{\frown}{CH_2} \rightarrow R : CH_2 - CH_2.$$

và sự phát triển mạch :

$$R - CH_2 - CH_2\cdot + n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow$$
$$R - (CH_2 - CH_2)_n - CH_2 - CH_2\cdot$$

Sự đứt mạch có thể xảy ra theo các nguyên nhân khác nhau, ví dụ do sự tái hợp các gốc :

$$R - (- CH_2 - CH_2)_n - CH_2 - CH_2\cdot + R\cdot \rightarrow$$
$$\rightarrow R - (CH_2 - CH_2 -)_n - CH_2 - CH_2 - R,$$
$$R - (CH_2 - CH_2)_n - CH_2 - CH_2\cdot +$$
$$+\cdot CH_2 - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_n - R \rightarrow$$
$$\rightarrow R - (CH_2 - CH_2)_n - CH_2 - CH_2 -$$
$$- CH_2 - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_n - R.$$

Trong trường hợp cơ chế trùng hợp ion, dưới ảnh hưởng của chất khơi mào các monome sẽ chuyển thành các ion : cation và anion. Người ta phân biệt sự *trùng hợp cation* và sự trùng hợp *anion*. Sự trùng hợp cation được kích thích bởi các chất nhận electron (ái electron) H_2SO_4, BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$. Các chất này dễ kết hợp với những phân tử hữu cơ chứa các nguyên tử có mật độ electron cao. Khi những chất như thế tác dụng lên monome, thì monome chuyển thành cacbocation.

Sự kích thích mạch :

$$CH_3 - CH = CH_2 + H^+ \text{ (axit)} \rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH^+}}$$

Sự phát triển mạch :

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH^+}} + nCH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} -)_n - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH^+}}\cdot$$

Sự đứt mạch :

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} -)_n - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2H}{\underset{|}{CH^+}} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - (CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} -)_n - CH_2 - CH = CH_2 + H^+.$$

Sự trùng hợp anion được kích thích bởi các chất cho electron (ái nhân) - kim loại kiềm, hiđrua kim loại, amiđua kim loại kiềm, hợp chất cơ kim v. v... Dưới ảnh hưởng của các chất như thế monome chuyển thành cacbanion. Chúng ta xét tác dụng của liti hiđrua lên etilen.

Sự kích thích mạch :

$$LiH + CH_2 = CH_2 \rightarrow Li^+CH_2^- - CH_3$$

Sự phát triển mạch xảy ra theo sơ đồ

$$Li^+ CH_2^- - CH_3 + (n + 1)CH_2 = CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow Li^+ CH_2^- - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_n - CH_2 - CH_3.$$

Sự đứt mạch có thể xẩy ra theo các nguyên nhân khác nhau, ví dụ :

$$Li^+CH_2^- - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_n - CH_2 - CH_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow$$

$$Li^+ CH_2^- - CH_3 + CH_2 = CH - (CH_2 - CH_2 -)_n - CH_2 - CH_3.$$

Phản ứng trùng hợp có tầm quan trọng to lớn khi điều chế các chất dẻo (còn sử dụng phương pháp đa tụ).

Phương pháp chung điều chế các hợp chất không no. Liên kết bội được tạo thành do sự tách các nguyên tử khỏi các hợp chất no. Đôi khi để tạo thành các hợp chất không no người ta sử dụng các dẫn xuất đihalogen, ở đó các nguyên tử halogen nằm ở các nguyên tử cacbon cạnh nhau. Khi cho kẽm hoặc

đồng tác dụng lên các dẫn xuất đihalogen thì thu được các hiđrocacbon etilen :

$$CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2} + Zn \rightarrow ZnBr_2 + CH_3 - CH = CH_2$$

Các hiđrocacbon etilen còn có thể điều chế từ các dẫn xuất monohalogen của các hiđrocacbon no khi cho dung dịch kiềm trong rượu tác dụng lên các hiđrocacbon no đó. Khi đó xảy ra sự tách hiđro halogenua.

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_3 \xrightarrow{\text{Dd kiềm trong rượu}} \rightarrow HBr + CH_3 - CH = CH - CH_3$$

(KBr)

Nếu sử dụng dung dịch kiềm trong nước, thì xẩy ra sự thế halogen bằng hiđroxit và tạo thành rượu.

Thường thường hiđro được tách ra từ nguyên tử cacbon được hiđro hóa kém nhất. Nhà hóa học Nga V.M. Zaixep đã xác lập quy tắc này.

Nếu cả hai nguyên tử halogen của dẫn xuất đihalogen nằm ở một nguyên tử cacbon, thì khi cho tác dụng với dung dịch kiềm trong rượu sẽ điều chế được hiđrocacbon axetilen. Đó là phương pháp chung điều chế các hiđrocacbon axetilen :

$$CH_3 - CH_2 - CHCl_2 \xrightarrow{\text{Dd kiềm trong rượu}} \rightarrow CH_3 - C \equiv CH + 2HCl$$

Các hiđrocacbon etilen còn được điều chế khi khử nước của các rượu đơn chức.

Sự khử nước xẩy ra hoặc ở nhiệt độ cao (350 - 500°C) khi có mặt chất xúc tác (ví dụ Al_2O_3), hoặc dưới tác dụng của các chất hút nước, ví dụ axit sunfuric hoặc kẽm clorua. Khi cho

axit sunfuric tác dụng lên các rượu, thì đầu tiên tạo thành các este axit của axit sunfuric, sau đó ở 160 - 180°C các este này bị phân hủy thành axit sunfuric và hiđrocacbon etilen. Phản ứng tuân theo quy tắc Zaixep. Hiđro được tách ra từ nguyên tử cacbon được hiđro hóa kém nhất đứng cạnh nguyên tử cacbon liên kết với nhóm hiđroxil :

$$\underset{\text{rượu butylic bậc hai}}{CH_3 - CHOH - CH_2 - CH_3} + HOSO_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle OSO_2OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle SO_2OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{160 - 180^\circ C}$$

$$\rightarrow \underset{\text{đimetyletilen, hay buten - 2}}{CH_3 - CH = CH - CH_3} + H_2SO_4$$

Các hiđrocacbon etilen có thể được điều chế khi khử hiđro của các hiđrocacbon no, có xúc tác.

Trong công nghiệp người ta điều chế butilen, khi cho n - butan đi qua trên hỗn hợp crom oxit và nhôm oxit có thêm kiềm kali ở nhiệt độ 450 - 650°C :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3 + Al_2O_3 + KOH} \rightarrow CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2$$

Các hiđrocacbon etilen được tạo thành khi crackinh các hiđrocacbon no. Vì vậy nguồn quan trọng để điều chế các hiđrocacbon không no là các khí của quá trình crackinh và quá trình nhiệt phân các sản phẩm dầu mỏ. Chúng mang tên gọi là *olefin*, bởi vì khi kết hợp với clo, etilen khí sẽ tạo thành sản phẩm kết hợp ở thể dầu đicloetan (*oleum* tiếng La tinh có nghĩa là dầu). Tên gọi *anken* đối với các hiđrocacbon etilen là theo

danh pháp quốc tế. Trong số các hiđrocacbon không no, chúng ta xét etilen, butađien, isopren và axetilen.

ETILEN là khí không màu. Nó có mùi thoảng, nhẹ hơn không khí chút ít, tan kém trong nước, tan tốt trong các dung môi hữu cơ.

Etilen có trong khí lò cốc và trong các khí crackinh dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ. Nó là nguyên liệu quan trọng đối với phép tổng hợp hữu cơ và được tách ra từ các khí đó. Tùy theo công dụng thực tế, mà có một số dạng crackinh các sản phẩm dầu mỏ, các dạng này khác nhau ở điều kiện tiến hành. Khi đó hiệu suất của các khí là 7 - 40% . Khi tiến hành crackinh nhiệt độ cao (nhiệt phân) ở nhiệt độ khoảng 700°C, người ta thu được các khí rất giầu hiđrocacbon không no : etilen, propilen v.v... Hiệu suất của các khí khoảng 40%. Thành phần của khí của crackinh nhiệt độ cao : hiđro 1%., metan 27,9%, etilen 19,7%, etan 16,1% , propilen 18,0% , butilen 5,8% v.v. (Etilen, propilen và butilen 43%).

Hiện nay người ta nghiên cứu các phương pháp xử lí nhiệt bã dầu mỏ rắn. Trong một số quá trình có thể tạo thành các khí chứa đến 55% etilen,, propilen và butilen. Các khí phụ ở các mỏ dầu cũng chịu sự crackinh nhiệt độ cao.

Sự tách riêng các khí được thực hiện :

1. Bằng cách chưng cất phân đoạn ở nhiệt độ thấp. Muốn vậy người ta làm lạnh hỗn hợp các khí đến nhiệt độ từ -100 đến -120° C sau đó tiến hành tinh cất.

2. Sử dụng các phương pháp kết hợp : phương pháp tinh cất hấp phụ hoặc tinh cất hấp thụ.

Ở phương pháp hấp phụ, hỗn hợp các khí được làm lạnh đến nhiệt độ từ - 20 đến -30°C và cho nó đi qua chất hấp phụ rắn (ví dụ than hoạt tính). Khi đó hiđro và metan sẽ đi qua, các hiđrocacbon còn lại bị hấp phụ. Sau đó các khí đã được

hấp phụ sẽ được giải hấp bằng cách dùng hơi quá nhiệt xử lí chất hấp phụ. Hơi sẽ ngưng tụ, còn các khí được làm lạnh đến nhiệt độ từ -100 đến -120°C và đem tinh cất.

Ở phương pháp hấp thụ, hỗn hợp các khí được làm lạnh đến - 30°C và cho đi qua các dung môi như xăng ligroin, dầu hỏa và một số chất dầu. Các hiđrocacbon khí tan trong các chất lỏng càng dễ, khi khối lượng phân tử của chúng càng lớn. Thường ở đây hiđro và metan không bị hấp thụ. Sau khi hấp thụ các khí sẽ được tinh cất.

Trong công nghiệp người ta sử dụng hai phương pháp điều chế etilen : khử hiđro của etan và hiđro hóa từng phần axetilen. Theo phương pháp thứ nhất người ta cho etan cùng với nitơ dưới áp suất 0,5*atm* và ở nhiệt độ khoảng 900°C đi qua một ống bằng thép crom đặc biệt. Vật liệu của ống dùng làm chất xúc tác :

$$CH_3 - CH_3 \xrightarrow[900^\circ C]{0,5\ atm} CH_2 = CH_2 + H_2.$$

Theo phương pháp thứ hai sự kết hợp từng phần hiđro vào axetilen xảy ra khi cho hỗn hợp axetilen và hiđro đi qua trên platin kết tủa trên cát ở nhiệt độ 180 - 230°C

$$H_2 + CH \equiv CH \xrightarrow[180-230^\circ C]{Pt + SiO_2} CH_2 = CH_2$$

Nhiệt độ được điều chỉnh bằng cách tưới nước vào chất xúc tác.

Ở điều kiện phòng thí nghiệm etilen được điều chế bằng cách đun nóng rượu etylic với axit sunfuric đặc. Ở nhiệt độ thường tạo thành axit etylsunfuric, ở nhiệt độ 170 -180°C axit này phân hủy thành etilen và axit sunfuric :

$$CH_3 - CH_2OH + HOSO_2OH \rightarrow \underset{\text{Axit etylsunfuric}}{CH_3CH_2 - OSO_2OH} + H_2O,$$

$$CH_3 - CH_2 - OSO_3H \xrightarrow{180^oC} CH_2 = CH_2 + H_2SO_4$$

Ở nhiệt độ 140°C khi lấy dư rượu thì tạo thành eteđietylic. Cũng có thể tiến hành khử nước của rượu etylic khi có xúc tác, bằng cách cho hơi rượu đi qua một ống đựng nhôm oxit Al_2O_3 ở nhiệt độ khoảng 350° C :

$$CH_3 - CH_2\ OH \xrightarrow{350^oC} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Tính chất hóa học. Etilen có khả năng kết hợp với những chất khác nhau ở vị trí liên kết đôi.

Phản ứng kết hợp hiđro vào các hợp chất không no được gọi là *sự hiđro hóa*. Để thực hiện sự hiđro hóa cần phải có chất xúc tác. Khi có mặt platin hoặc paladi thì phản ứng hiđro hóa tiến hành ngay ở nhiệt độ phòng. Khi có mặt niken bột thì cần phải đun nóng đến nhiệt độ 150 - 200°C và áp suất cao. Hiđro hóa etilen sẽ thu được etan :

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3 - CH_3$$

Giống như các olefin khác, ở điều kiện thường etilen dễ dàng kết hợp với các halogen. Khi cho etilen đi qua brom lỏng, thì thu được đibrometan.

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br.$$

Phản ứng tiến hành dễ đến mức đibrom etan được tạo thành khi cho etilen đi qua nước brom. Mầu đỏ da cam của nước brom khí đó sẽ bị mất. Các hợp chất không no khác cũng làm mất màu nước brom, do đó nước brom được sử dụng làm thuốc thử để phát hiện định tính liên kết bội.

Sự hiđrat hóa etilen, sự kết hợp với axit sunfuric và các hidro halogenua. Khi cho etilen đi qua axit sunfuric đặc, thì axit etylsunfuric sẽ được tạo thành. Quá trình này được gọi là sự *sunfat hóa etilen* (olefin) :

$$CH_2=CH_2 + HO-SO_2-OH \longrightarrow CH_3-CH_2-O-SO_2-OH.$$

Axit etylsunfuric là este của axit sunfuric và rượu etylic. Các este được tạo thành khi cho axit và rượu tương tác với nhau. Khi axit etylsunfuric tương tác với nước thì thu được rượu etylic và axit sunfuric :

$$CH_3 - CH_2 - O - SO_2 - OH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2SO_4.$$

Phản ứng tạo thành este từ axit và rượu được gọi là *sự este hóa*. Nó là phản ứng cân bằng và thuận nghịch. Phản ứng nghịch được gọi là phản ứng *xà phòng hóa*(thủy phân). Cân bằng được thiết lập dần dần giữa các chất phản ứng và phụ thuộc vào các điều kiện (nhiệt độ, lượng chất trong hỗn hợp, các chất phản ứng và áp suất).

Có thể tiến hành sự thủy phân axit etylsunfuric bởi tác dụng của dung dịch kiềm trong nước (khi đó axit sunfuric sẽ được trung hòa và phản ứng chuyển dịch về phía tạo thành rượu etylic), hoặc bằng cách đun nóng với nước và chưng cất rượu etylic.

Như vậy, nước kết hợp với etilen nhờ có axit sunfuric, kết quả là tạo thành rượu etylic.

Sự điều chế rượu etylic bằng cách hiđrat hóa etilen nhờ có axit sunfuric lần đầu tiên được thực hiện vào năm 1855 bởi nhà hóa học Pháp M.Bectơlô. Năm 1873. A.M.Butlerop và sinh viên. V.Gorianinôp đã mô tả phản ứng này và nói trước tầm quan trọng công nghiệp của nó. Ở Liên xô phương pháp công nghiệp hiđrat hóa etilen nhờ axit sunfuric đã được đề ra vào năm 1933. Trong công nghiệp, sự thủy phân axit etylsunfuric được tiến hành bằng hơi quá nhiệt. Năm 1948 công nghiệp Mỹ đã thực hiện được sự hiđrat hóa trực tiếp etilen :

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{chất xúc tác}} CH_3 - CH_2OH.$$

Người ta tiến hành hiđrat hóa trực tiếp etilen ở nhiệt độ 290 - 300°C và áp suất 70 -80*atm*. Để làm chất xúc tác người ta sử dụng axit photphoric tẩm trên chất mang là đất và các oxit nhôm, sắt, v.v...

Các hiđro halogenua cũng kết hợp với etilen. Phản ứng cộng hợp hiđro halogenua vào chất chứa liên kết bội được gọi là phản ứng *hiđro halogenua hóa*. Sự kết hợp hiđroclorua được gọi là sự *hiđroclorua hóa*. Phản ứng hiđro clorua hóa tiến hành khi có mặt các chất xúc tác, ở đây là các clorua kim loại. Khi hiđro clorua hóa etilen thì thu được etyl clorua :

$$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl.$$

Sự oxi hóa etilen. Etilen dễ dàng bị oxi hóa bằng các chất oxi hóa khác nhau. Ví dụ khi cho tác dụng với dung dịch kali pemanganat trong nước, thì các nguyên tử cacbon được nối bằng liên kết đôi của etilen sẽ bị oxi hóa. Khi đó xảy ra sự kết hợp oxi và nước vào liên kết đôi - tạo thành etilenglicol :

$$CH_2 = CH_2 + H_2O + O \longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_2}{|}} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_2}{|}}$$

Nhà hóa học Nga E.E. Vagne đã phát minh ra phản ứng này.

Khi cho etilen đi qua thì dung dịch nước kali pemanganat màu tím đầu tiên mất mầu (mangan hóa trị bảy chuyển thành mangan hóa trị hai), sau đó hóa nâu do thoát ra kết tủa mangan đioxit. Các hợp chất không no khác cũng cho phản ứng này, vì vậy nó được dùng làm phản ứng định tính phát hiện các liên kết không no.

Nếu hàm lượng etilen trong hỗn hợp với oxi vượt quá 3%, thì có thể tạo thành hỗn hợp nổ. Sự đốt cháy etilen tiến hành theo phương trình.

$$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

Khác với metan, etilen cháy cho ngọn lửa sáng. Etilen được sử dụng để điều chế rượu etilen, đicloetan, oxit etilen, polietilen và nhiều sản phẩm hữu cơ khác.

Polietilen được điều chế bằng cách trùng hợp etilen :

$$nCH_2=CH_2 \rightarrow (- CH_2 - CH_2 -)_n$$

Tính chất của polietilen phụ thuộc vào độ trùng hợp (vào khối lượng phân tử của nó). Tùy thuộc vào các điều kiện trùng hợp etilen, polietilen thu được có thể là chất lỏng (n = 10 - 20, khối lượng phân tử 200 - 400), là dạng sáp (n = 110 - 300, khối lượng phân tử 2000 - 6000), hoặc là chất rắn (n = 1000 - 2500, khối lượng phân tử 20000 - 40000). Polietilen dạng sáp có thể được điều chế khi trùng hợp etilen có mặt các hợp chất peoxit (thường là peoxit benzoyl) trong dung dịch rượu metylic ở áp suất 200 - 300 *atm* và nhiệt độ 110 - 150°*C* . Ở Đức polietilen này mang tên gọi "Lupolen-N" và được sử dụng làm chất thay thế sáp.

Tương ứng với ba cách điều chế công nghiệp polietilen rắn, người ta phân biệt ba loại polietilen : *áp suất cao, trung bình và thấp*.

Polietilen áp suất cao (ancaten) lần đầu tiên được điều chế ở Anh. Năm 1941 nó bắt đầu được sản xuất công nghiệp. Hiện nay nó được điều chế ở áp suất 1000 - 2000 *atm,* nhiệt độ 200°C khi có mặt một lượng nhỏ (0,01 - 0,1%) oxi làm chất xúc tác. Đó là chất rắn mầu trắng, nhiệt độ làm mềm 108 - 115°C và khối lượng phân tử 20000 -30000.

Polietilen áp suất thấp. Năm 1955 nhà hóa học Đức K.Xigle và các cộng tác viên của ông đã đề ra phương pháp điều chế polietilen khi dùng chất xúc tác là nhôm trietyl $Al(C_2H_5)_3$ hỗn hợp với clorua của một số kim loại ($TiCl_3$, $TiCl_4$ v.v...). Chất xúc tác này có tên gọi là *chất xúc tác Xigle*. Khi có mặt nó, sự trùng hợp etilen tiến hành trong môi trường các hiđrocacbon ở áp suất thường và nhiệt độ 20 - 50°C . Polietilen điều chế bằng phương pháp này là chất bột trắng, nhiệt độ làm mềm 125 - 138° C và khối lượng phân tử 30000 - 40000 . Các sản phẩm làm từ nó có cơ tính cao.

Polietilen áp suất trung bình. (lần đầu tiên được điều chế ở Mĩ và được gọi là maclexơ) được sản xuất ở áp suất 30 - 70 *atm* và nhiệt độ 120- 140°C trong dung môi hiđrocacbon và khi có mặt crom oxit hoặc vanađi oxit phủ trên nhôm oxit hoặc trên silicagel. Nó là chất bột trắng, khối lượng phân tử 25000 - 35000 và nhiệt độ làm mềm 110 - 125°C.

Polietilen nhẹ hơn nước, không tan trong nước và trong các rượu, tan trong các hiđrocacbon thơm (benzen, toluen, xilen), bền đối với axit và kiềm. Polietilen được dùng để chế tạo chất cách điện cho dây dẫn và dây cáp (hỗn hợp với poliisobutilen), làm vật liệu bao gói, bao bì, chai lọ, ống, các chi tiết có công dụng kĩ thuật, đồ dùng hàng ngày trong nhà, đồ chơi v. v...

Polipropilen được điều chế bằng cách trùng hợp propilen :

$$n CH_3 - CH = CH_2 \longrightarrow (- \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 -)_n$$

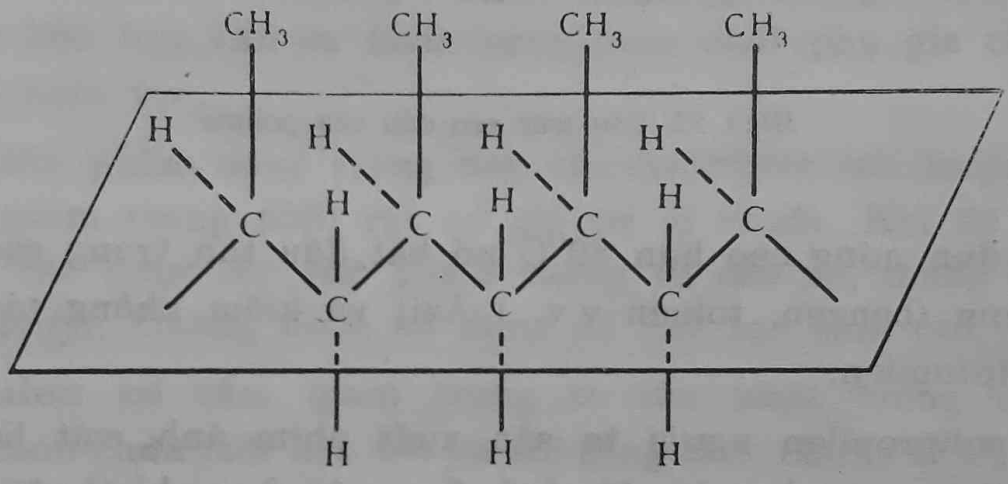
Một thời gian dài người ta không điều chế được polipropilen rắn, chỉ tạo thành các polime dạng dầu với khối lượng phân tử 400 - 500. Năm 1955 nhà hóa học Italia J. Natta sau khi sử dụng chất xúc tác Xigle ($Al(C_2H_5)_3$. $TiCl_3$) đã điều chế được polipropilen cao phân tử rắn (khối lượng phân tử lớn hơn 30000).

Những nghiên cứu cho thấy rằng polipropilen đó có cấu trúc phân tử đều lập thể (trật tự) (mức độ kết tinh cao), do đó nó có những tính chất tốt hơn các polime với cấu trúc phân tử không đều lập thể (polime vô định hình).

Người ta đã xác định được rằng các polime khác điều chế được nhờ chất xúc tác Xigle cũng có cấu trúc trật tự và do đó có nhiệt độ làm mềm cao hơn, có các chỉ số cơ học tốt hơn ; chúng bền hơn đối với tác dụng của các chất hóa học (dung môi, axit và kiềm, oxi v.v..) Vì vậy các vật phẩm làm từ chúng bền hơn so với từ các polime vô định hình.

Sự trùng hợp dưới ảnh hưởng của chất xúc tác Xigle có lẽ mang tính chất anion. Sự phát triển mạch xảy ra một cách hợp quy luật với sự kết hợp đơn điệu monome vào mạch polime đang phát triển. Kiểu kết hợp này được gọi là "đầu nối đuôi".

Ở sự trùng hợp cation cũng có thể tạo thành polime đều lập thể. Nếu trong polime này nhóm thế (ví dụ nhóm metyl trong polipropilen) luôn luôn nằm về một phía của phân tử lớn và sự lặp lại các đoạn như nhau xảy ra qua hai nguyên tử cacbon, thì cấu trúc này của polime được gọi là cấu trúc *đồng hướng (h.51).*

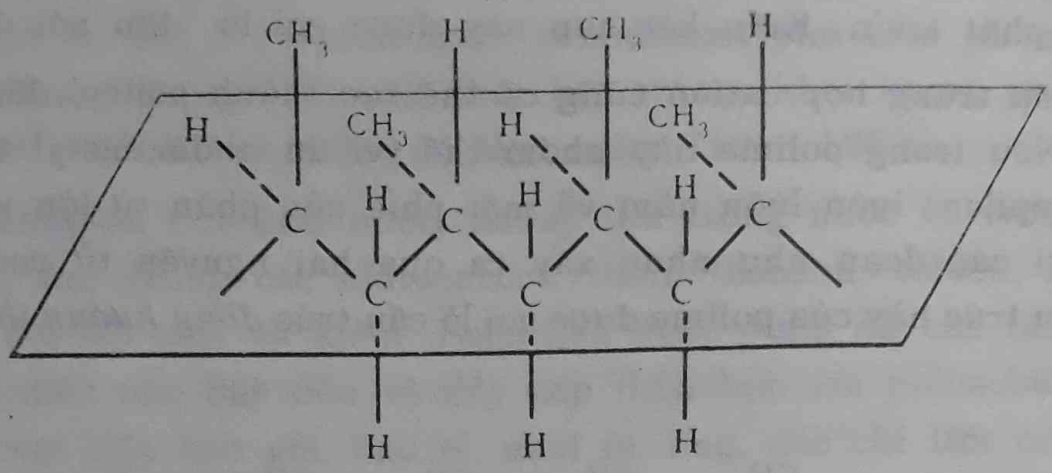


Hình 51. Cấu trúc đồng hướng của polime

Nếu nhóm thế khi thì nằm về phía này khi thì nằm về phía kia của phân tử lớn và sự lặp lại các đoạn như nhau xảy ra qua bốn nguyên tử cacbon, thì cấu trúc này của polime được gọi là cấu trúc *xen đều* (h. 52).

Sự bố trí vô trật tự các gốc ankyl được gọi là cấu trúc *vô trật tự* của polime.

Polipropilen là chất bột mầu trắng, có nhiệt độ làm mềm cao (167 – 170°C). Ở nhiệt độ thường polipropilen không tan trong các dung môi hữu cơ (chỉ bị trương nhẹ).



Hình 52. Cấu trúc xen đều của polime

Khi đun nóng cao hơn 80°C nó bắt đầu tan trong các dung môi thơm (benzen, toluen v.v...) Axit và kiềm không tác dụng lên polipropilen.

Từ polipropilen người ta sản xuất phim ảnh, vật liệu bao gói, chai lọ, nút, bao bì, đồ chơi, ống, vật dụng kĩ thuật và vật dùng hàng ngày trong nhà, dụng cụ phòng thí nghiệm, chất cách điện cho dây dẫn và dây cáp, sợi. Từ sợi polipropilen người ta chế tạo các loại vải giống như len, lụa, vải bông (tùy thuộc vào sự gia công vải), lưới, thừng v.v...

Poliisobutilen được điều chế bằng cách trùng hợp isobutilen :

$$n\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - CH_2 - \right]_n$$

Isobutilen là chất khí, nhiệt độ sôi $-7^{o}C$. Trong công nghiệp nó được điều chế từ các khí của quá trình crackinh các sản phẩm dầu mỏ, cũng như bằng cách khử nước của rượu isobutilic.

Để điều chế poliisobutilen người ta áp dụng sự trùng hợp cation ở nhiệt độ từ -80 đến $-100^{o}C$ khi có mặt BF_3, $AlCl_3$ hoặc $SnCl_4$. Người ta làm lạnh hỗn hợp phản ứng bằng etilen lỏng.

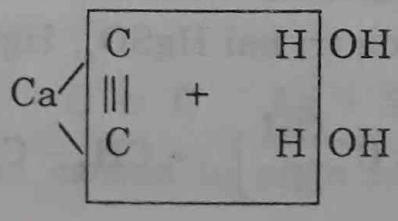
Các polime isobutilen có độ đặc từ các chất lỏng nhớt đến các chất rắn tương tự cao su. Chúng được sử dụng trong các chất keo khác nhau, để làm dẻo các chất dẻo, điều chế các tấm lát và các màng bảo vệ chống ăn mòn cho các thiết bị hóa học, chất cách điện cho các dây dẫn và dây cáp, trong thành phần của các hỗn hợp cao su khác nhau, làm chất phụ gia cho các dầu bôi trơn v.v...

Các sản phẩm đồng trùng hợp của isobutilen với isopren và đivinyl (xem trang 656) rất có giá trị kĩ thuật. Khi đó người ta điều chế được các sản phẩm tương tự cao su, mang tên là *cao su butyl*. Chúng được sử dụng để chế tạo săm ôtô.

Axetilen có tầm quan trọng to lớn nhất trong số các hiđrocacbon chứa một liên kết ba với công thức chung là C_nH_{2n-2}. Đó là chất khí không mầu, ở dạng tinh khiết có mùi ete nhẹ. Axetilen chưa tinh chế điều chế từ canxi cacbua có mùi khó chịu, mùi này được gây ra bởi các tạp chất hiđro photphua và hiđro sunfua.

Axetilen là hợp chất không no, vì vậy đặc trưng đối với nó là phản ứng cộng hợp. Nó dễ bị oxi hóa và có khả năng tham gia phản ứng trùng hợp.

Trong công nghiệp axetilen được điều chế từ metan và từ canxi cacbua (khi phân hủy canxi cacbua bằng nước) :



$$\longrightarrow Ca(OH)_2 + CH{\equiv}CH.$$

Tính chất hóa học. Phản ứng cộng hợp của axetilen xảy ra qua hai giai đoạn : đầu tiên liên kết ba chuyển thành liên kết đôi, sau đó liên kết đôi chuyển thành liên kết đơn.

Sự cộng hợp hiđro (hiđro hóa axetilen) tiến hành khi có mặt chất xúc tác (Ni, Pt, v.v...). Khi tạo được các điều kiện tương ứng, thì có thể dừng phản ứng ở giai đoạn thứ nhất. Người ta đã đề ra phương pháp công nghiệp điều chế etilen bằng cách hiđro hóa axetilen. Sự tiến triển phản ứng hiđro hóa phụ thuộc vào hoạt tính của chất xúc tác. Khi có mặt niken hoặc platin nghiền mịn, thì phản ứng thường tạo thành etan :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[Ni,\ Pt]{H_2} CH_2 = CH_2 \xrightarrow[Ni,\ Pt]{H_2} CH_3 - CH_3.$$

Sự cộng hợp halogen xảy ra rất mãnh liệt :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} CHBr = CHBr \xrightarrow{Br_2} CHBr_2 - CHBr_2.$$

Sự kết hợp hiđro halogenua xảy ra theo quy tắc Maccôpnicôp :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HBr} CH_2 = CHBr \xrightarrow{HBr} CH_3 - CHBr_2.$$

Quá trình hiđroclo hóa axetilen được sử dụng trong sản xuất công nghiệp clorua vinyl. Cho hỗn hợp các khí gồm axetilen và hiđro clorua đã đun nóng đến 120 - 180°C đi qua than hoạt tính bão hòa thủy ngân (II) clorua :

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[120-180^{\circ}C]{C + HgCl_2} CH_2 = CHCl.$$

Clorua vinyl được sử dụng để điều chế policlovinyl.

Sự cộng hợp nước (hiđrat hóa axetilen) diễn ra khi có mặt chất xúc tác là các muối thủy ngân hóa trị hai $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$:

$$CH{\equiv}CH + HOH \xrightarrow{HgSO_4} \left[CH_2 = C\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \right] \rightarrow CH_3 - C\begin{matrix} =O \\ H \end{matrix}$$

Đầu tiên tạo thành rượu không no (rượu vinylic), sau đó rượu này bị đồng phân hóa thành anđehit axetic.

Nhà hóa học Nga A. P. Entecôp đã chỉ rõ rằng các rượu không no, ở đó nhóm rượu nằm ở nguyên tử cacbon có liên kết đôi, đều không bền và bị đồng phân hóa thành anđehit hoặc xeton.

Nhà hóa học Nga M. H. Cutrerôp năm 1881 đã tìm ra phản ứng hiđrat hóa axetilen. *Phản ứng Cutrerôp* được sử dụng để điều chế kĩ thuật anđehit axetic, anđehit này là chất đầu quan trọng trong tổng hợp công nghiệp. Từ anđehit axetic người ta điều chế các chất dẻo, rượu etylic (khi khử nó), axit axetic (khi oxi hóa nó) v.v...

Axetilen và các hiđrocacbon axetilen bị oxi hóa dưới tác dụng của các chất oxi hóa. Khi bị oxi hóa mạnh thì phân tử bị đứt ở vị trí liên kết ba.

Các nguyên tử hiđro nằm ở các nguyên tử cacbon có liên kết ba đều có thể bị thay thế bởi kim loại. Ở phản ứng này axetilen và các đồng đẳng của nó thể hiện như là axit yếu.

Ví dụ, khi cho axetilen đi qua dung dịch amoniac của các muối bạc hoặc đồng, thì kết tủa của các dẫn xuất kim loại được gọi là *axetilenua* sẽ lắng xuống :

$$CH \equiv CH + 2AgOH \rightarrow Ag - C \equiv C - Ag + 2H_2O,$$

$$CH \equiv CH + 2CuOH \rightarrow Cu - C \equiv C - Cu + 2H_2O.$$

Các axetilenua đồng và bạc bị nổ khi va đập.

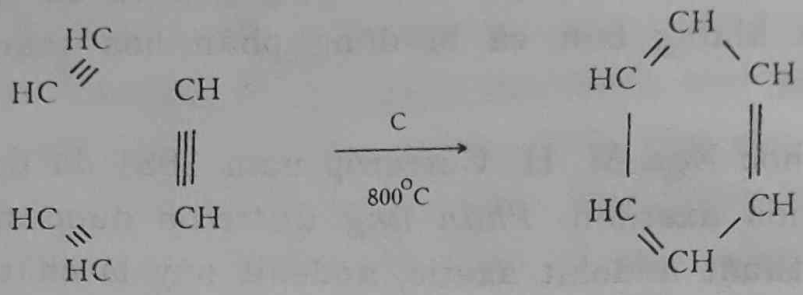
Canxi cacbua $Ca\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix}$ cũng là axetilenua.

Khi cho axit tác dụng lên các axetilenua thì axetilen sẽ thoát ra :

$$Ag - C \equiv C - Ag + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + CH \equiv CH.$$

Canxi cacbua bị phân hủy ngay cả bởi nước.

Axetilen và các hiđrocacbon axetilen có khả năng trùng hợp hóa. Hướng của phản ứng trùng hợp phụ thuộc vào các điều kiện tiến hành nó. Nếu cho axetilen đi qua than nóng đỏ (nhiệt độ khoảng 800°C) thì benzen sẽ được tạo thành :



Khi có mặt các muối đồng một làm chất xúc tác, thì axetilen sẽ trùng hợp thành vinylaxetilen :

$$CH \equiv CH + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH.$$

Sự trùng hợp được tiến hành kèm theo sự dịch chuyển nguyên tử hiđro, vì vậy nó được gọi là sự trùng hợp *chuyển vị*.

Vinylaxetilen là sản phẩm trung gian quan trọng để điều chế cao su cloropren.

Axetilen cháy trong không khí cho ngọn lửa sáng có khói đen, vì chứa phần trăm cacbon lớn. Trong các đèn axetilen nhờ thiết bị đặc biệt nên axetilen được trộn đều với một lượng lớn không khí, do đó nó cháy cho ngọn lửa sáng chói không có muội. Khi đốt cháy axetilen trong oxi thì thoát ra một lượng lớn nhiệt, nhiệt độ của ngọn lửa đạt 3200°C. Đèn axetilen - oxi được sử dụng để hàn xì và cắt kim loại.

Axetilen lỏng dễ nổ ngay cả khi lắc. Vì vậy nó được bảo quản dưới dạng dung dịch trong axeton, đựng trong các bình thép ở trạng thái nén. Để hàn xì người ta điều chế axetilen từ canxi cacbua trong thiết bị đặc biệt. Hỗn hợp axetilen với không khí (hàm lượng axetilen từ 3 đến 82%) rất dễ nổ.

Ứng dụng của axetilen. Axetilen là sản phẩm đầu để điều chế nhiều hợp chất hóa học : rượu etylic, axit axetic, cao su tổng hợp, chất dẻo policlovinyl và chất dẻo poliflovinyl v.v...

Các dẫn xuất clo được điều chế từ axetilen là những dung môi rất tốt cho các chất béo và lưu huỳnh.

Hiđrocacbon đien (công thức chung C_nH_{2n-2}) chứa hai liên kết đôi.

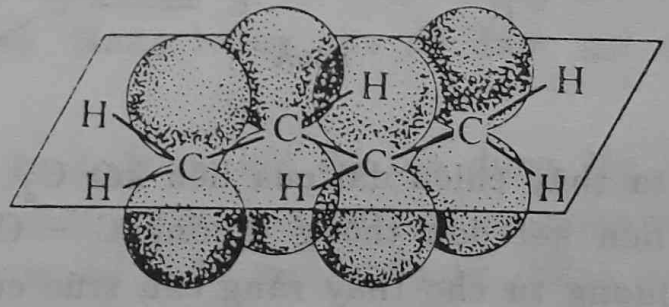
Theo danh pháp quốc tế, sự có mặt một liên kết đôi trong phân tử hiđrocacbon được kí hiệu bằng đuôi *en* (etan - eten, propan - propen), còn sự có mặt hai liên kết đôi được kí hiệu bằng đuôi *đien*. Vì vậy hiđrocacbon với hai liên kết đôi được gọi là hiđrocacbon *đien*. Sự phân bố tương hỗ các liên kết đôi có thể khác nhau. Trong số các hiđrocacbon với hai liên kết đôi, có ý nghĩa thực tế lớn nhất là các hiđrocacbon với hệ thống liên kết đôi *luân hợp*, nghĩa là những hiđrocacbon mà trong phân tử của chúng các liên kết đôi cách nhau bởi một liên kết đơn. Đó là butađien-1,3 (đivinyl) và 2-metylbutađien - 1,3 (isopren) :

$CH_2 = CH - CH = CH_2$

Butađien-1,3
(đivinyl)

$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$

2-Metylbutađien-1,3
(isopren)



Hình 53. Sự phân bố các đám mây electron π trong phân tử butađien-1,3

Đivinyl là chất khí không màu, hóa lỏng ở -5^oC, còn isopren là chất lỏng không màu sôi ở 34^oC. Tất cả các hiđrocacbon đien là các hợp chất không no, đối với chúng đặc trưng trước hết

là phản ứng cộng hợp vào các liên kết đôi. Hiđrocacbon với các liên kết đôi luân hợp có một số đặc điểm. Chúng có khả năng phản ứng lớn, và sự kết hợp xảy ra ở các nguyên tử cacbon thứ nhất và thứ tư, khi đó giữa các nguyên tử cacbon thứ hai và thứ ba xuất hiện liên kết đôi :

$$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH_2} + Br_2 \rightarrow BrCH_2 - CH = CH - CH_2Br$$

Khi lấy dư brom thì brom sẽ kết hợp vào cả hai liên kết đôi :

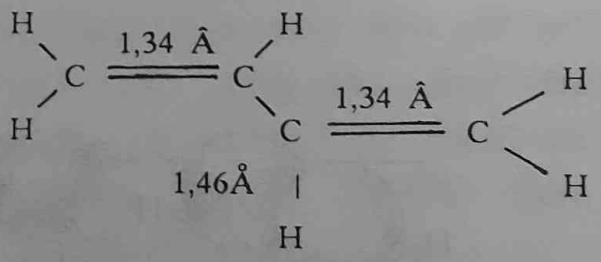
$$BrCH_2 - CH = CH - CH_2Br + Br_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow BrCH_2 - CHBr - CHBr - CH_2Br$$

Tetrabrombutan 1, 2, 3, 4.

BẢN CHẤT CỦA CÁC LIÊN KẾT ĐÔI LUÂN HỢP

Phép phân tích cấu trúc bằng tia rơnghen cho phép xác định khoảng cách giữa các hạt nhân và đại lượng góc hóa trị. Đối với butađien-1,3 các đại lượng đó có các giá trị sau đây :



Như chúng ta thấy chiều dài của liên kết $C_2 - C_3$ nhỏ thua chiều dài của liên kết đơn thông thường C - C. Các kết quả tính toán hóa lượng tử cho thấy rằng cấu trúc của hiđrocacbon với các liên kết đôi luân hợp khác căn bản với cấu trúc của hiđrocacbon với hai liên kết đôi cách biệt. Trong butađien-1,3 tất cả các nguyên tử đều nằm trong một mặt phẳng, còn các đám mây electron π nằm thẳng góc với mặt phẳng của phân tử. Chúng tương tác với nhau, tạo thành đám mây electron π chung (h.53).

Ảnh hưởng tương hỗ của các đám mây electron π làm thay đổi rõ rệt chiều dài liên kết giữa các nguyên tử cacbon thứ hai và thứ ba của butađien-1,3. Khi đó thu được không phải là liên kết bình thường với khoảng cách giữa các nguyên tử 1,54Å, mà là liên kết gần với liên kết đôi. Chiều dài của liên kết đó bằng 1,46Å.

Quá trình này dẫn đến sự san bằng các liên kết và được gọi là *sự luân hợp*. Sự luân hợp các liên kết có thể biểu diễn một cách đơn giản bằng sơ đồ sau :

$$CH_2 = \overset{\frown}{C}H - CH = \overset{\frown}{C}H_2$$

hoặc bằng đường chấm chấm nhấn mạnh sự san bằng các liên kết :

$$CH_2 \cdots\!\!-\!\!- CH \cdots\!\!-\!\!- CH \cdots\!\!-\!\!- CH_2$$

Các phản ứng hữu cơ thường đi theo chiều tạo thành các hợp chất với dự trữ năng lượng nhỏ. Năng lượng tạo thành butađien-1,3 được xác định bằng thực nghiệm. Nó bằng 3270,85 kJ/*mol*. Năng lượng tính bằng cách lấy tổng số năng lượng của các liên kết là 3253,71 *kJ/mol*. Có nghĩa butađien-1,3 thực bền hơn so với điều mong đợi dựa trên sơ đồ cộng tính 17,138*kJ/mol*. Kết quả của sự luân hợp là lợi được năng lượng, dẫn đến sự làm bền phân tử. Năng lượng phụ đó được gọi là *năng lượng luân hợp*.

Như đã chỉ ra ở trên, khi đã tác dụng lên các đám mây electron π, các chất phản ứng gây ra sự phân bố lại mật độ electron và gây ra sự phân cực phân tử. Bằng điều này người ta giải thích những đặc điểm của hiđrocacbon với các liên kết đôi luân hợp.

Cơ chế phản ứng giữa brom và đivinyl có thể hình dung như sau. Phân tử brom là phân tử bị phân cực một phần. Giống như ở phản ứng giữa brom và các hợp chất không no khác, phân tử có cực brom làm tăng mật độ electron ở một trong số

các nguyên tử cacbon đầu cùng trong phân tử đivinyl và đồng thời làm phân cực toàn bộ phân tử. Đầu tiên cation brom kết hợp với phân tử có cực đivinyl, sau đó ở giai đoạn thứ hai anion brom kết hợp với cacbocation được tạo thành :

$$Br_2 + CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow \overset{\delta-}{Br} - \overset{\delta+}{Br}\ldots \quad CH_2=CH-CH=CH_2$$

$$\rightarrow Br-CH_2-CH=CH-CH_2^+ + Br^- \rightarrow$$

$$\rightarrow Br - CH_2 - CH=CH-CH_2Br$$

Hiđro bromua kết hợp với đivinyl một cách tương tự :

$$\overset{\delta+}{CH_2} = CH - CH = \overset{\delta-}{CH_2} + H^+Br^- \rightarrow$$

$$CH_2^+ - CH = CH - CH_3 \xrightarrow{Br^-} Br - CH_2 - CH = CH - CH_3.$$

Tính chất đặc trưng đặc biệt của các hiđrocacbon với hệ thống luân hợp các liên kết đôi là chúng có khuynh hướng lớn đối với sự trùng hợp, kết quả tạo thành các *polime tương tự cao su*.

Cao su gồm cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp. Ý nghĩa kinh tế của cao su rất lớn. Các ngành công nghiệp ôtô, máy bay, máy kéo, điện kĩ thuật và nhiều lĩnh vực khác đòi hỏi một lượng rất lớn cao su.

Cao su thiên nhiên được điều chế từ mủ của một số cây nhiệt đới chủ yếu là cây cao su, mà tổ quốc của nó là Braxin.

Mủ là thể phân tán của cao su trong nước. Khi thêm một lượng nhỏ axit axetic, thì cao su sẽ đông đặc lại và tách ra khỏi chất lỏng. Cao su đó được cán ra, sấy khô và hun khói để khỏi mốc và khỏi hỏng.

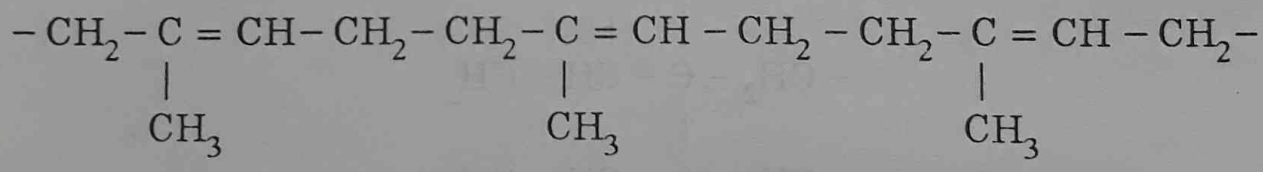
Cao su tan tốt trong một số dung môi hữu cơ : benzen, xăng, cacbon đisunfua. Ở nhiệt độ thấp nó trở nên dòn, còn khi đun nóng thì trở nên nhớt. Để nâng cao cơ tính và hóa tính của cao su người ta phải *lưu hóa* nó.

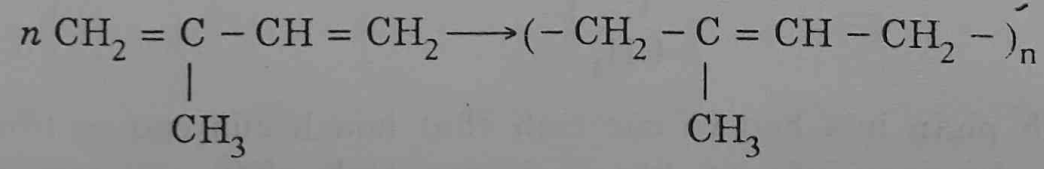
Sự lưu hóa có thể nóng hoặc lạnh. Ở sự lưu hóa nóng người ta đun nóng cao su với lưu huỳnh, ở sự lưu hóa lạnh người ta xử lí một thời gian ngắn bằng dung dịch lưu huỳnh trong cacbon đisunfua hoặc lưu huỳnh clorua. Cao su với hàm lượng lưu huỳnh lớn (khoảng 32%) là chất rắn và được gọi là *ebonit*. Từ ebonit người ta sản xuất các chi tiết có công dụng trong kĩ thuật điện.

Thường thường để chế tạo các sản phẩm cao su đầu tiên người ta nhào hỗn hợp cao su, lưu huỳnh, các chất độn (mồ hóng, phấn, đất sét) và chất xúc tiến lưu hóa, sau đó tiến hành lưu hóa nóng. Người ta sử dụng một số chất hữu cơ, ví dụ các mecaptan để làm chất xúc tiến lưu hóa.

Để sản xuất áo mưa người ta tẩm vải bằng cao su, sau đó tiến hành lưu hóa lạnh. Sự lưu hóa lạnh được sử dụng để sản xuất các sản phẩm nhỏ và mỏng (găng tay, ống mỏng, vải tẩm cao su v.v...).

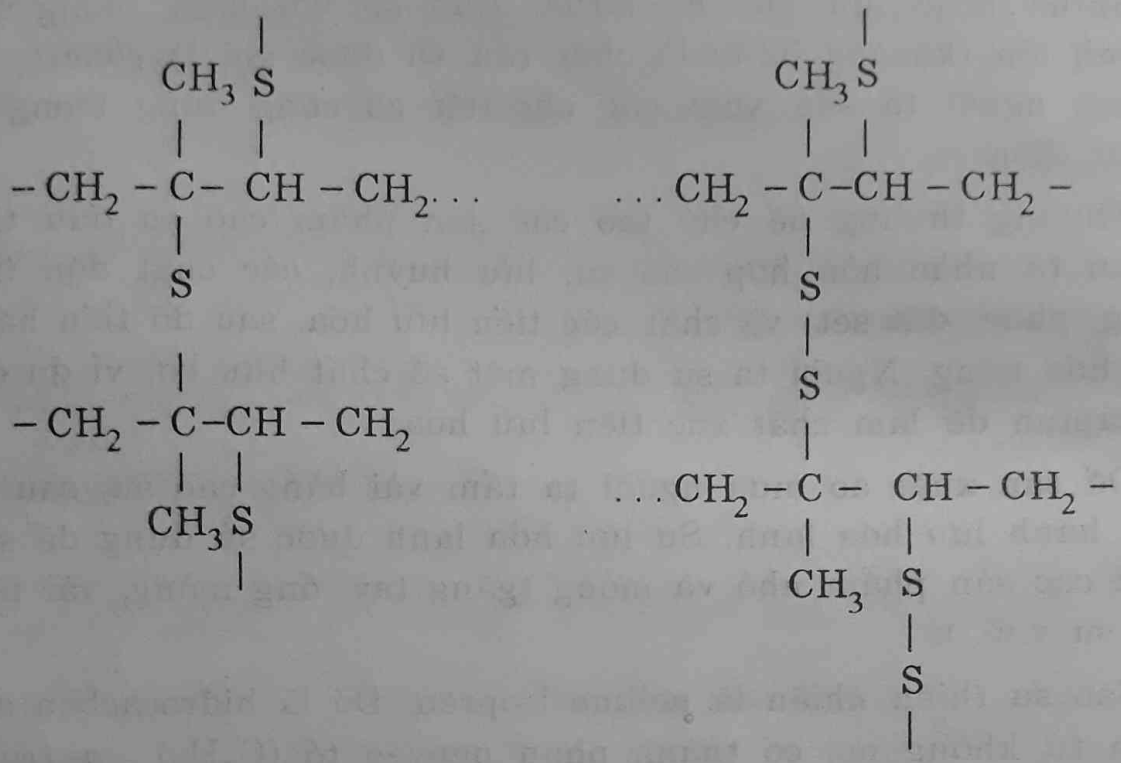
Cao su thiên nhiên là polime isopren. Đó là hiđrocacbon cao phân tử không no, có thành phần nguyên tố $(C_5H_8)_n$, n trung bình bằng 2500. Khối lượng phân tử của cao su thiên nhiên dao động trong giới hạn 150000 - 500000. Khi tạo thành các phân tử cao su, isopren được trùng hợp thành các mạch dài có cấu trúc sau đây :



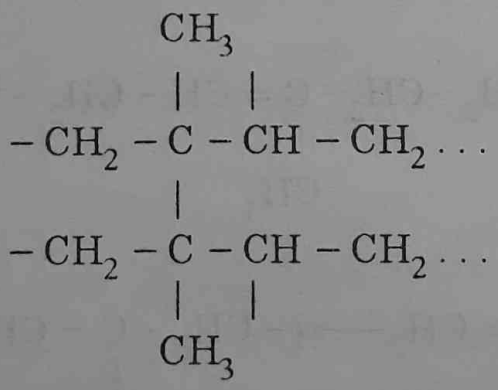


Khi lưu hóa thì lưu huỳnh liên kết hóa học với cao su. Thực chất của quá trình lưu hóa là tạo thành các liên kết ngang mới giữa các mạch polime. Các phân tử cao su khi đó được nối lại bởi các nguyên tử lưu huỳnh. Các liên kết ngang này (các cầu

nối) gồm một hoặc hai nguyên tử lưu huỳnh và xuất hiện phân lớn do sự kết hợp lưu huỳnh với polime ở vị trí của các liên kết đôi :



Những chất dễ bị phân hủy thành các gốc tự do cũng gây ra được sự lưu hóa cao su. Khi đó cũng xẩy ra sự nối các phân tử cao su nhờ tạo thành các liên kết ngang :



Thành phần hóa học và các tính chất hóa lí của cao su tổng hợp rất đa dạng và rất khác với các tính chất của cao su thiên nhiên.

Người ta đã đưa ra được những phương pháp điều chế các dạng khác nhau của cao su. Hiện nay người ta sản xuất loại cao su có công dụng chung (những dạng khác nhau của sản

phẩm cao su) và loại cao su có công dụng đặc biệt (loại chịu lạnh, chịu bền dầu, chịu xăng v.v...). Thường thường cao su được phân loại dựa theo các monome dùng điều chế chúng.

Cao su natri butadien СКБ được điều chế bằng cách trùng hợp butađien ở nhiệt độ khoảng 60°C, áp suất 7 - 6 *atm* khi có mặt natri kim loại :

$$n CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Na} (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$

Cao su natributađien thuộc loại cao su công dụng chung. Từ nó người ta sản xuất săm lốp, các sản phẩm kĩ thuật, giầy dép cao su, chất cách điện cho dây dẫn v.v...

Cao su natributađien là một trong những loại cao su tổng hợp đầu tiên. Nhà bác học Nga X. V. Lebeđep đã đưa ra cách tổng hợp công nghiệp butađien từ rượu và phương pháp trùng hợp nó. Theo phương pháp X. V. Lebeđep butađien được điều chế bằng cách cho hơi rượu etylic đi qua trên hỗn hợp nhôm oxit và kẽm oxit (3 :1) ở nhiệt độ 400 - 500°C :

$$2CH_3-CH_2OH \xrightarrow[400-500^oC]{Al_2O_3 + ZnO} CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 + 2H_2O.$$

Trong công nghiệp butađien được điều chế bằng cách loại hiđro của butan mạch thẳng, lấy từ các khí được tạo thành khi xử lí dầu mỏ :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[600^oC]{Al_2O_3 + Cr_2O_3} CH_3-CH=CH-CH_3 \rightarrow$$

(Áp suất khí quyển)

$$\xrightarrow[650^oC]{Al_2O_3 + Cr_2O_3} CH_2=CH-CH=CH_2$$

100mmHg (chân không)

Hiện nay cao su natributađien đã lạc hậu, nhường chỗ cho cao su thiên nhiên và các dạng cao su khác. Người ta đã để

ra phương pháp tổng hợp cao su butađien đều lập thể. Nó khác cao su natri butađien do có những tính chất tốt : đàn hồi cao, lâu mòn, chịu lạnh tốt hơn nhiều v.v...

Cao su isopren được điều chế bằng cách trùng hợp isopren :

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2-)_n$$

Khi sử dụng chất xúc tác kiểu chất xúc tác Xigle, thì điều chế được cao su isopren đều lập thể СКИ-3 giống cao su thiên nhiên. Cao su СКИ-3 chủ yếu được sử dụng để sản xuất săm lốp. Lần đầu tiên isopren được điều chế khi chưng khô cao su thiên nhiên.

Sự sản xuất công nghiệp isopren được thực hiện :

1) Bằng cách loại hiđro của isopentan :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 + 2H_2$$

2) Từ axetilen và axeton theo phương pháp A. F. Favorơxki. Phản ứng xảy ra theo ba giai đoạn :

$$CH_3-CO-CH_3+HC\equiv CH \xrightarrow{KOH} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}-C\equiv CH \xrightarrow[Pd\ hoặc\ Ni,\ Cu]{+H_2}$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}-CH=CH_2 \xrightarrow[Al_2O_3\ (270-300^oC)]{-H_2O} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2.$$

Cao su cloropren được điều chế bằng cách trùng hợp cloropren

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2 \longrightarrow \left(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2-\right)_n$$

Cloropren là chất lỏng, nhiệt độ sôi 59°C. Nó được tạo thành khi kết hợp hiđro clorua với vinylaxetilen có mặt clorua đồng :

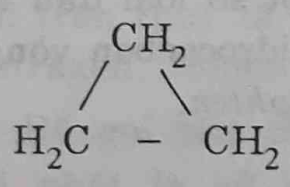
$$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} CH_2=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

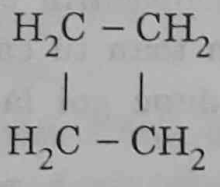
Cao su cloropren có tính bền cao đối với tác dụng của ánh sáng, dầu và các dung môi, vì vậy chúng được sử dụng để sản xuất các chi tiết khác nhau của máy móc và thiết bị.

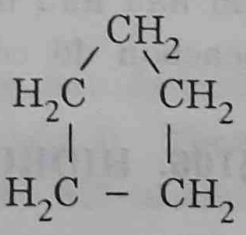
Công nghiệp đã sản xuất được nhiều dạng cao su khác, ví dụ cao su butyl, cao su butađienstirol, cao su butađien-nitril, cao su chứa flo, cao su polixilocxan v.v... Chúng có công dụng chung và công dụng riêng.

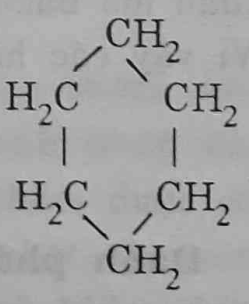
§105. XICLOPARAFIN

Có một nhóm lớn các hiđrocacbon, trong đó phân tử gồm mạch các nguyên tử cacbon khép kín thành vòng. Hiđrocacbon đó được gọi là hiđrocacbon *polimetylen* hoặc *xicloparafin*. Công thức chung của chúng là C_nH_{2n}. Các hiđrocacbon polimetylen thường mang tên gọi của các hiđrocacbon parafin tương ứng, với tiếp đầu ngữ *xiclo*, ví dụ :

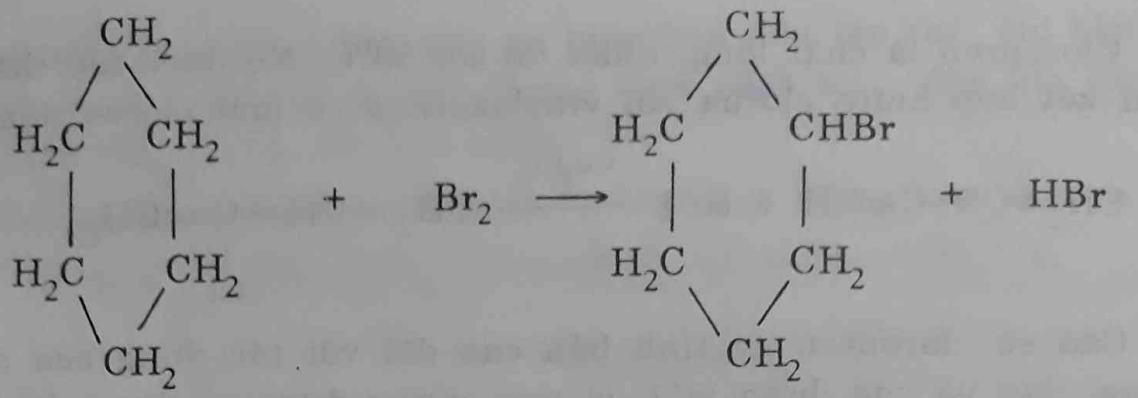

xiclopropan


xiclobutan


xiclopentan

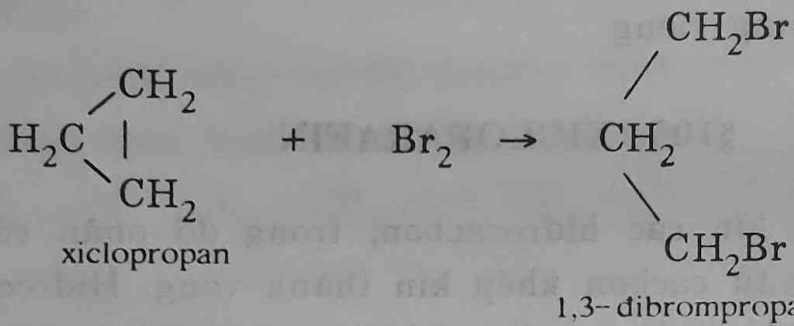

xiclohexan

Hai chất đầu của dãy (xiclopropan và xiclobutan) ở điều kiện thường là chất khí, các chất tiếp theo là chất lỏng, các hiđrocacbon metylen cao là chất rắn. Về tính chất hóa học xicloparafin gần với hiđrocacbon parafin. Ví dụ, khi cho halogen tác dụng lên chúng, thì xảy ra phản ứng thế :



xiclohexan *xiclohexyl brom*

Riêng xiclopropan và xiclobutan có tính chất hóa học giống các hiđrocacbon không no. Khi phản ứng với các halogen thì xảy ra sự mở vòng và halogen kết hợp vào hai đầu mạch :



xiclopropan 1,3-đibrompropan

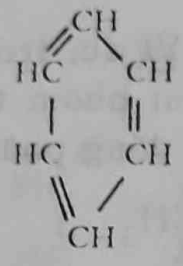
Các tính chất khác thường của xiclopropan và xiclobutan được giải thích bởi sức căng của các vòng ba và bốn cạnh. Các vòng năm và sáu cạnh là các vòng bền nhất.

Trong thiên nhiên gặp các xicloparafin ở một số loại dầu mỏ (dầu mỏ Bacu gồm hầu như hoàn toàn từ các hiđrocacbon vòng). Vì vậy các hiđrocacbon đó còn được gọi là *naphten*.

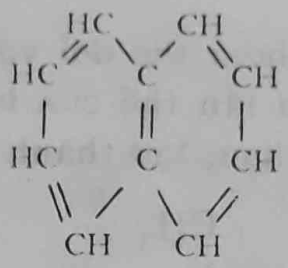
§106. HIĐROCACBON THƠM

Danh pháp và đồng phân của các hiđrocacbon thơm

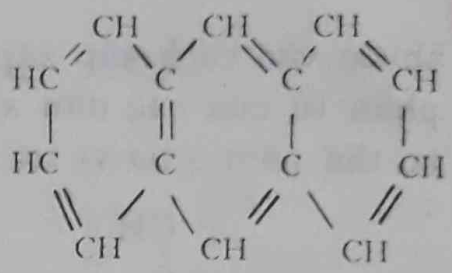
Benzen C_6H_6 là chất đại diện đơn giản nhất của các hiđrocacbon thơm. Hiđrocacbon thơm là những hiđrocacbon mà phân tử có các nhân benzen. Hiđrocacbon thơm có thể phức tạp hơn benzen và có chứa một số nhân benzen được ngưng tụ (naptalen $C_{10}H_8$, antraxen $C_{14}H_{10}$ v.v...).



Benzen

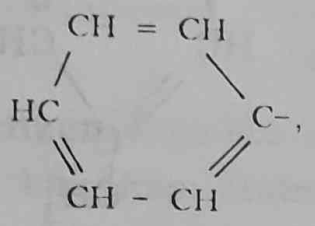


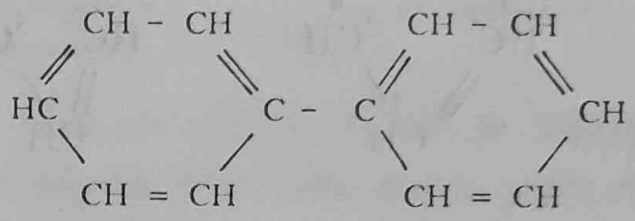
Naptalen



Antraxen

Các nhân benzen còn có thể liên kết với nhau bằng liên kết đơn (điphenyl và các dẫn xuất của nó) :





diphenyl

Gốc benzen hay C_6H_5-, được gọi là phenyl.

Các nhân benzen có thể kết hợp với các gốc hiđrocacbon béo, ví dụ metan :

$C_6H_5-CH_3$ toluen

$C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ điphenylmetan

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-C_6H_5$$

triphenylmetan

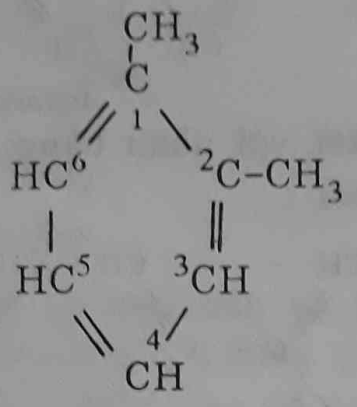
Các hiđrocacbon này được gọi là *hiđrocacbon thơm béo.*

Nhiều hiđrocacbon thơm và các đồng đẳng được sử dụng rộng rãi trên thực tế, chúng đều có tên gọi lịch sử (benzen, naptalen, antraxen, toluen, xilen v.v...).

Để gọi tên các chất đồng đẳng của hiđrocacbon thơm, tiện lợi nhất là sử dụng danh pháp hợp lí. Theo danh pháp này những chất đồng đẳng của các dãy hiđrocacbon thơm được coi như dẫn xuất của các hiđrocacbon đơn giản nhất (benzen, naptalen, antraxen v.v...), trong đó các nguyên tử hiđro được thay thế bởi các gốc. Ví dụ, $C_6H_5CH_3$ - metylbenzen (toluen), $C_6H_4(CH_3)_2$ - đimetylbenzen (xilen), $C_{10}H_7CH_3$-metylnaptalen.

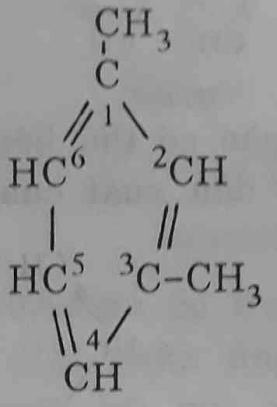
Khi trong các nhân thơm có mặt hai và nhiều hơn nhóm thế, thì có thể có hiện tượng đồng phân, hiện tượng này phụ

thuộc vào cách sắp xếp các nhóm thế đối với nhau. Ví dụ, trong phân tử của các dẫn xuất hai lần thế của benzen hai nhóm thế có thể nằm ở ba vị trí khác nhau, tạo thành ba chất đồng phân :



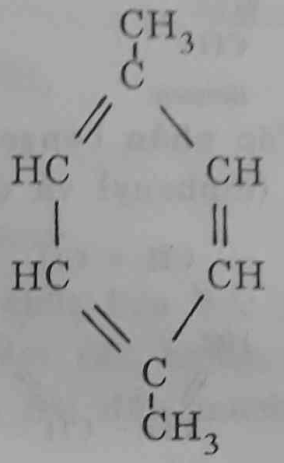
o–xilen

(1,2–dimetylbenzen)



m–xilen

(1,3–dimetylbenzen



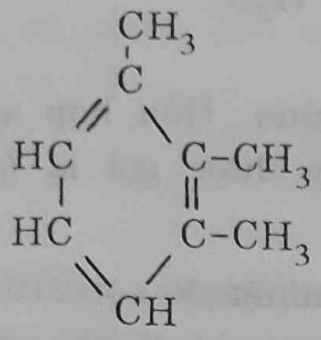
p–xilen

(1,4–dimetylbenzen)

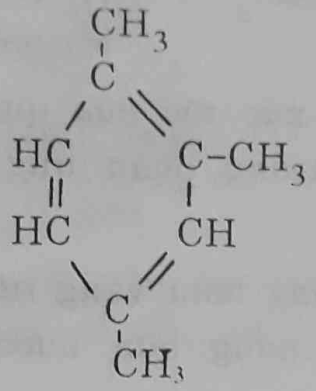
Để kí hiệu vị trí của các nhóm thế người ta đánh số các nguyên tử cácbon trong nhân benzen, hoặc sử dụng tiếp đầu ngữ *ortho, meta, para*. Hiđrocacbon thứ nhất (đồng phân của xilen) được gọi là 1,2–đimetylbenzen hoặc *ortho–dimetylbenzen,* hoặc *ortho*–xilen ; đồng phân thứ hai là 1,3–đimetylbenzen, hoặc *meta*–đimetylbenzen, hoặc *meta*–xilen ; đồng phân thứ ba là 1,4–đimetylbenzen, hoặc *para*–đimetylbenzen, hoặc *para*–xilen. Thường người ta viết gọn là *o*–đimetylbenzen, *m*–đimetylbenzen, *p*–đimetylbezen.

Người ta sử dụng cách đánh số các nhân và các kí hiệu *o*–, *m*– và *p*– cả khi gọi tên những dẫn xuất khác của các hiđrocacbon thơm.

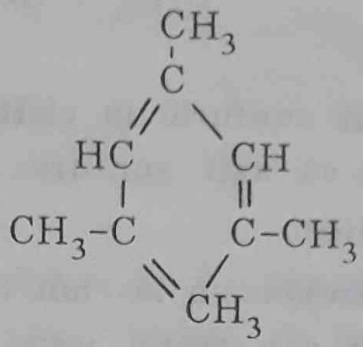
Trong nhóm các hiđrocacbon thơm có thể có cả các dạng đồng phân khác. Ví dụ, C_6H_5 C_2H_5–etylbenzen đồng phân với xilen $C_6H_4(CH_3)_2$, isopropylbenzen $C_6H_5C_3H_6$ đồng phân với metyletylbenzen và trimetylbenzen. Trimetylbenzen tồn tại dưới dạng ba đồng phân : 1, 2, 3 – trimetylbenzen, hoặc trimetylbenzen thường và 1, 2, 4 – trimetylbenzen, hoặc trimetylbenzen không đối xứng và 1, 3, 5 – trimetylbenzen, hoặc trimetylbenzen đối xứng :



1,2,3–trimetylbenzen
(p–trimetylbenzen)



1,2,4 – trimetylbenzen
(ac–trimetylbenzen)



1,3,5 – trimetylbenzen
(c–trimetylbenzen)

Benzen được tìm ra năm 1825 bởi nhà vật lí Anh M. Farađây, trong khí thắp. Hiđrocacbon này là chất lỏng không mầu, linh động, nhiệt độ sôi +80°C, nhiệt độ nóng chảy +5°C. Nó có mùi đặc biệt, cháy cho ngọn lửa nhiều khói, nhẹ hơn nước và không tan trong nước. Hơi benzen với không khí tạo thành hỗn hợp nổ.

Nếu xét theo công thức phân tử thực nghiệm của benzen C_6H_6, thì có thể giả thiết rằng benzen là hợp chất rất không no. Nhưng các tính chất hóa học của benzen không xác nhận giả thiết này. Ngược lại, đặc trưng hơn cả đối với benzen là phản ứng thế và ở điều kiện thường benzen không cho những phản ứng vốn có của các hiđrocacbon không no. Benzen không làm mất màu nước brom và dung dịch kali pemanganat.

Khi tác dụng với các halogen có mặt chất xúc tác (vỏ bào sắt, $FeCl_3$, $AlCl_3$ v.v...) thì xảy ra phản ứng thế :

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{\text{chất xúc tác}} \underset{\text{brombenzen}}{C_6H_5Br} + HBr.$$

Brombenzen là chất lỏng không màu, nhiệt độ sôi 156°C, không tan trong nước, nặng hơn nước.

Khi tác dụng với axit nitric đặc có mặt axit sunfuric đặc, thì nguyên tử hiđro trong phân tử benzen bị thế bởi nhóm nitro NO_2. Phản ứng này mang tên gọi là phản ứng *nitro hóa* :

$$C_6H_6 + HONO_2 \rightarrow \underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5NO_2} + H_2O.$$

Axit sunfuric là chất xúc tác của quá trình. Hỗn hợp axit nitric và axit sunfuric trong phản ứng này được gọi là *hỗn hợp nitro*.

Nitrobenzen là chất lỏng màu vàng tươi, nhiệt độ sôi 210°C. Không tan trong nước, nặng hơn nước. Có mùi hạnh nhân đắng, độc.

Khi đun nóng benzen với axit sunfuric đặc thì nguyên tử hiđro bị thế bởi gốc axit sunfuric (nhóm sunfo) và tạo thành benzensunfoaxit. Phản ứng này mang tên gọi là *phản ứng sunfo hóa* :

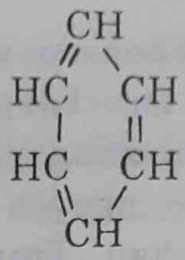
$$C_6H_6 + HOSO_2OH \rightarrow \underset{\text{benzensunfoaxit}}{C_6H_5SO_2OH} + H_2O$$

Benzensunfoaxit là axit mạnh. Nó tạo thành muối với kim loại, trong số đó nhiều muối tan được trong nước.

Các phản ứng nitro hóa và sunfo hóa đặc trưng cho các hợp chất thơm và có giá trị thực tế to lớn, vì các dẫn xuất nitro và các dẫn xuất sunfo là các sản phẩm trung gian trong nhiều phép tổng hợp.

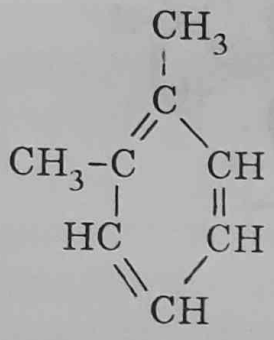
Cấu trúc của benzen. Trước đây người ta đưa ra nhiều cách biểu diễn công thức cấu trúc của benzen, nhưng không một công thức nào có thể giải thích thỏa đáng các đặc tính của nó. Tính vòng của cấu trúc benzen được xác nhận ở chỗ các dẫn xuất một lần thế của nó (ví dụ brombenzen) không có đồng phân. Nếu như công thức cấu trúc của benzen không đóng kín (ví dụ $CH_2 = CH - CH = CH - C \equiv CH$), thì sẽ phải tồn tại một số đồng phân của các dẫn xuất benzen một lần thế.

Phổ biến nhất là công thức cấu trúc của benzen do nhà hóa học Đức A. Kekule đưa ra năm 1865. Ông giả thiết rằng benzen là một vòng sáu cạnh chứa ba liên kết đôi :

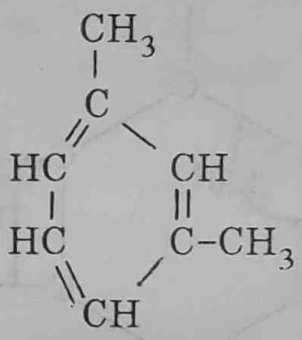


Theo công thức này đối với bất kì dẫn xuất hai lần thế nào của benzen cũng có thể có bốn đồng phân, nhưng chỉ mới biết được ba.

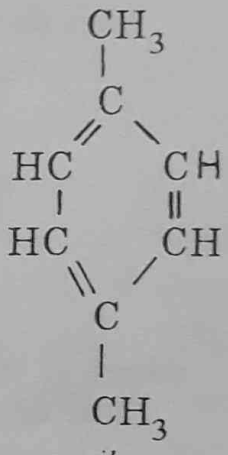
Ví dụ, chất đồng đẳng của benzen với hai nhóm metyl (xilen) tồn tại dưới ba đồng phân : *o*–xilen, *m*–xilen, *p*–xilen (dựa trên công thức Kekule có thể viết được bốn đồng phân) :



o–xilen

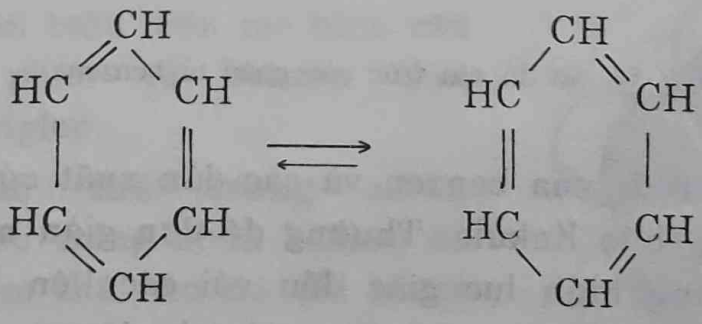


m–xilen



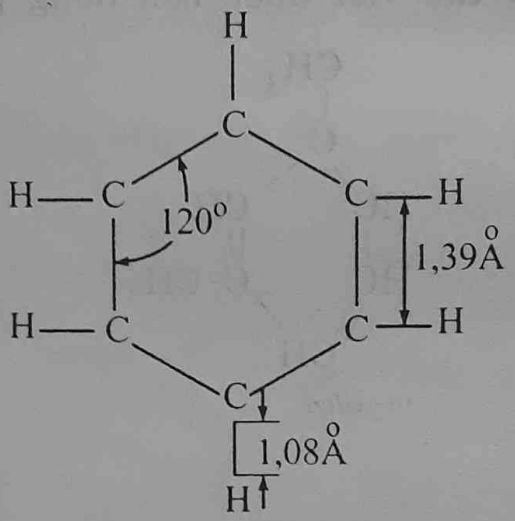
p–xilen

Kekule giả thiết rằng trong benzen xảy ra sự chuyển dịch (sự giao động) không ngừng các liên kết đôi :



Nhưng dựa trên quan điểm của giả thuyết dao động về cấu trúc của benzen không thể giải thích được một số dữ kiện thực nghiệm. Ví dụ, ở trên đã nói rằng khoảng cách giữa tâm của các nguyên tử cacbon liên kết bằng liên kết đơn là 1,54 Å, còn giữa tâm của các nguyên tử cacbon liên kết bằng liên kết đôi

là 1,34Å. Những nghiên cứu về benzen và các chất đồng đẳng của nó nhờ phép phân tích cấu trúc bằng tia rơnghen cho thấy rằng vòng benzen hoàn toàn đối xứng và nằm trong một mặt phẳng. Tất cả liên kết của các nguyên tử cacbon tạo thành vòng benzen đều tương đương nhau. Trong phân tử benzen tất cả khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon đều hoàn toàn như nhau. Nhân benzen là hình lục giác đều, cạnh của nó bằng 1,39Å. Có nghĩa là không có một sự luân phiên nào của các liên kết đơn và đôi, mà chỉ có sáu liên kết như nhau (h.54).

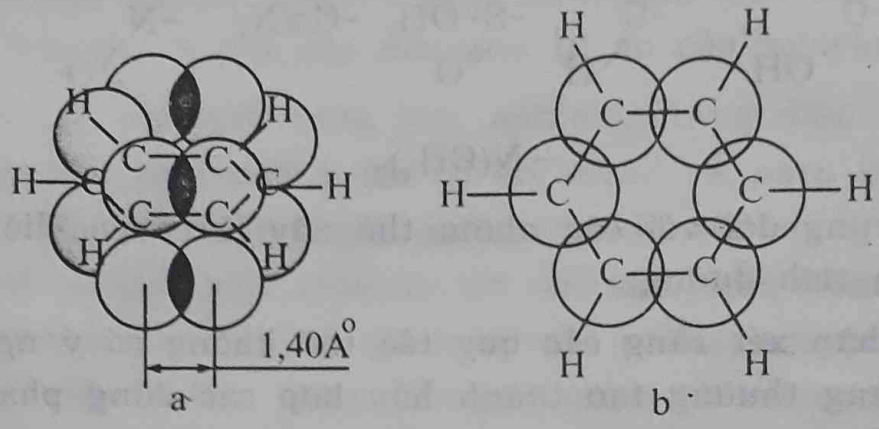


Hình 54. Sơ đồ cấu trúc của phân tử benzen

Để viết công thức của benzen và các dẫn xuất của nó người ta sử dụng công thức Kekule. Thường để đơn giản người ta chỉ biểu diễn nó bằng hình lục giác đều với các liên kết đơn và đôi luân phiên hoặc bằng một vòng tròn ở giữa.

***

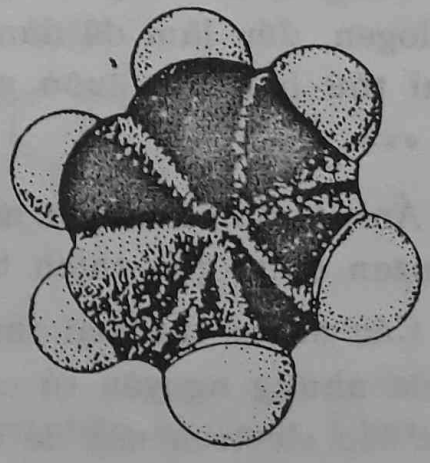
Nhà hóa học Đức Hucken đã áp dụng lí thuyết hóa lượng tử vào các hợp chất thơm và đã chỉ rõ rằng sáu electron π của phân tử benzen nằm trong mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng của phân tử sẽ che phủ lẫn nhau và tạo thành đám mây electron khép kín. Sự phân bố như thế của đám mây electron gây ra đặc điểm của cái gọi là liên kết thơm của các nguyên tử cacbon trong benzen.



Hình 55. Sơ đồ che phủ các đám mây electron π trong phân tử benzen : *a* – mô hình electron không gian, *b* – hình dạng nhìn từ trên.

H.55 biểu diễn sơ đồ che phủ các đám mây electron π trong phân tử benzen. H.56 biểu diễn mô hình cấu trúc của phân tử benzen theo Xtiuartơ–Briglep.

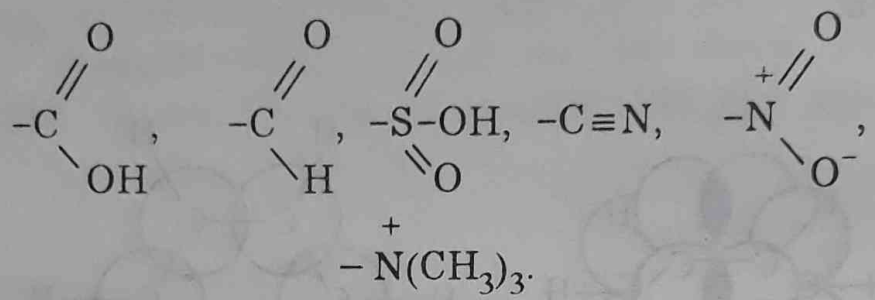
Quy tắc thế trong nhân benzen. Nếu trong nhân benzen đã có một nhóm thế nào đó, thì nhóm thứ hai sẽ chiếm một vị trí nhất định, tùy thuộc vào tính chất của nhóm thế thứ nhất. Dựa theo tính chất tác dụng định hướng, có thể chia tất cả các nhóm thế này ra làm hai nhóm.



Hình 56. Mô hình không gian Xtiuartơ–Briglep của phân tử benzen

Các nhóm thế loại thứ nhất hướng các nhóm thế thứ hai vào vị trí *ortho* và *para*. Đó là Cl, Br, I, $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$. Chúng thường không chứa các liên kết bội.

Các nhóm thế loại thứ hai hướng nhóm thế thứ hai vào vị trí *meta*. Thuộc về chúng có các nhóm :



$$-N^{+}(CH_3)_3.$$

Đặc trưng đối với các nhóm thế này là có các liên kết bội hoặc điện tích dương.

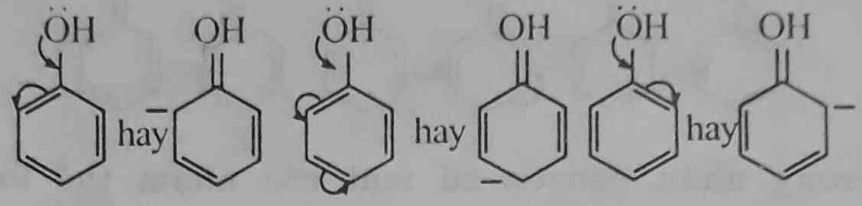
Cần nhận xét rằng các quy tắc thế không có ý nghĩa tuyệt đối. Thường thường tạo thành hỗn hợp các đồng phân, nhưng có một đồng phân chiếm ưu thế. Ví dụ, khi nitro hóa nitrobenzen thì thu được 93% *m* - đinitrobenzen, 6% *o* - đinitrobenzen và 1% *p* - đinitrobenzen. Các quy tắc thế trong nhân benzen có ý nghĩa thực tế to lớn, vì chúng cho phép xác định hướng ưu thế của phản ứng.

Cũng nên lưu ý rằng các nhóm thế loại thứ nhất, trừ các halogen, đều làm dễ dàng cho phản ứng thế, còn các nhóm thế loại thứ hai luôn luôn gây khó khăn cho phản ứng thế.

***

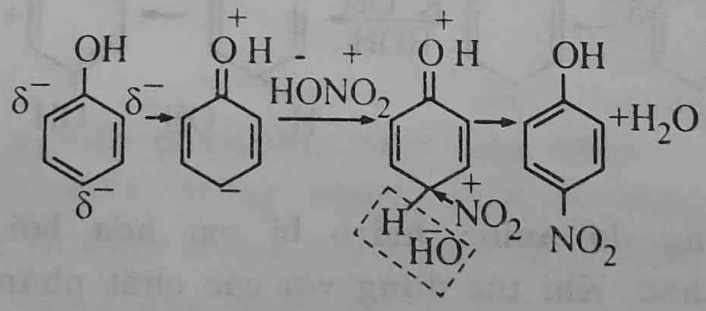
Ảnh hưởng của các nhóm thế đến phản ứng thế trong nhân benzen được giải thích bằng lí thuyết electron.

Các nhóm thế loại thứ nhất là các chất cho electron. Chúng chứa những nguyên tử có các cặp electron tự do, đám mây của các cặp electron này dễ dàng chuyển dịch về phía nhân benzen, làm tăng mật độ electron ở nhân đó. Khi các đám mây electron chuyển dịch, thì mật độ electron lớn nhất sẽ xuất hiện ở các nguyên tử cacbon ở các vị trí *ortho* và *para* đối với các nhóm thế thứ nhất. Có thể hình dung điều đó bằng sơ đồ sau đây :

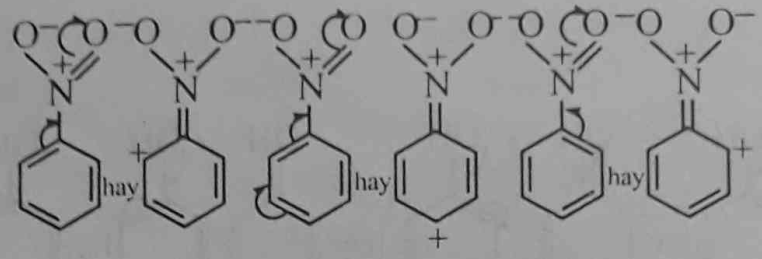


Các mũi tên chỉ sự chuyển dịch đám mây của các electron của nhân benzen và của cặp electron tự do của nguyên tử oxi.

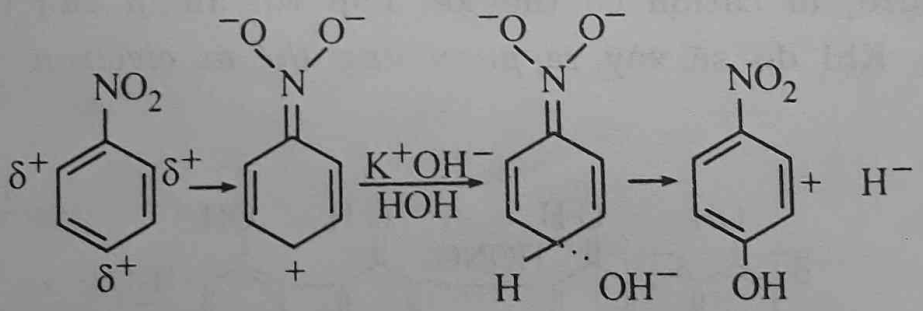
Nhờ mật độ electron tăng lên, nghĩa là tăng điện tích âm, nên các nguyên tử hiđro ở các vị trí *ortho* và *para* của nhân benzen sẽ trở nên linh động nhất, và khi tác dụng với các halogen, axit nitric, axit sunfuric và các tác nhân khác có khả năng tạo thành các nguyên tử, hoặc các nhóm nguyên tử tích điện dương (các cation hoặc các gốc phân tử cationoit – các nhóm ái electron), thì xảy ra sự hút chúng về các nguyên tử cacbon *ortho* và *para* tích điện âm, rồi sau đó xảy ra sự đẩy cation hiđro, là cation có thể kết hợp với anion của tác nhân tác dụng. Khi đó sẽ xảy ra *phản ứng thế ái electron* :



Các nhóm thế loại thứ hai là các nhóm nhận electron. Chúng hút các electron. Khi đó đám mây electron π của nhân benzen dịch chuyển về phía chúng, *làm giảm mật độ electron* của tất cả nhân benzen, đặc biệt là ở các nguyên tử cacbon *ortho* và *para* :



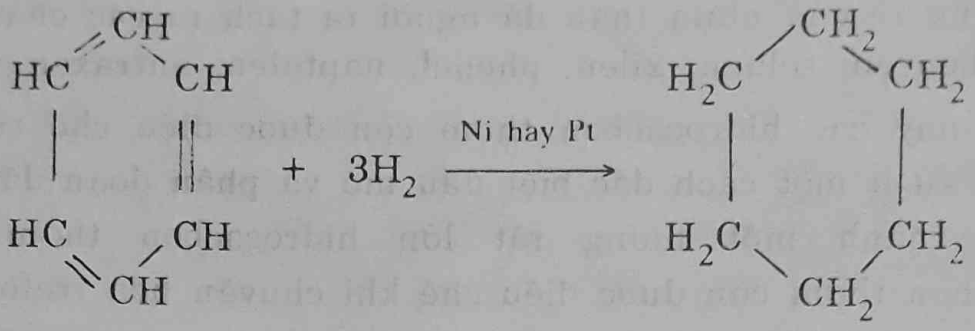
Khi trong nhân benzen có mặt các nhóm thế loại thứ hai, thì mật độ electron ở các nguyên tử cacbon meta tương đối lớn hơn, do đó khi tác dụng với các tác nhân ái electron thì sự thế xảy ra chủ yếu ở vị trí *meta*. Còn khi tác dụng với các tác nhân ái nhân (có ái lực với các tiểu phân tích điện dương) có khả năng tạo thành các anion hoặc các nhóm ái nhân, ví dụ NaOH, $NaNH_2$ thì các nhóm này được hút về các nguyên tử cacbon ortho và para tích điện dương, và có thể xảy ra sự đẩy ion hiđro tích điện âm, sau đó ion này sẽ cho các electron, nghĩa là bị oxi hóa. Sự oxi hóa xảy ra nhờ oxi không khí hoặc nhờ một chất phản ứng khác nào đó. Ví dụ khi nấu chảy với kiềm kali, nitrobenzen tạo thành *p* - nitrophenol.



Ở phản ứng đó anion hiđro bị oxi hóa bởi các phân tử nitrobenzen khác. Khi tác dụng với các chất phản ứng ái nhân, thì xảy ra *cơ chế thế ái nhân*.

Trong một số trường hợp benzen thể hiện tính chất của hợp chất không no và có thể kết hợp với hiđro và các halogen. Nhưng ở đây phản ứng cộng hợp rất khó xảy ra. Cần phải có các điều kiện đặc biệt : nhiệt độ cao và áp suất, chất xúc tác, chiếu ánh sáng tử ngoại.

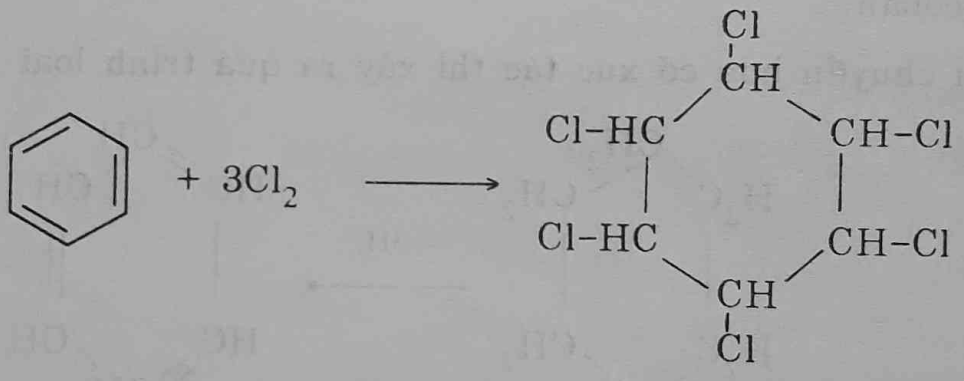
Ví dụ, sự hiđro hóa benzen xảy ra khi có mặt niken hoặc platin ở nhiệt độ khoảng 200°C và áp suất khoảng 50*atm* :



xiclohexan

Phản ứng này thuận nghịch. Ở nhiệt độ khoảng 300°C và áp suất thường xảy ra quá trình loại hiđro – tách sáu nguyên tử hiđro.

Sự kết hợp clo vào benzen xảy ra khi chiếu sáng hỗn hợp phản ứng bằng ánh sáng mặt trời. Dưới ảnh hưởng của các tia tử ngoại, sáu nguyên tử clo sẽ kết hợp với benzen, tạo thành hexacloxiclohexan :



Hexacloxiclohexan

Trong công nghiệp phản ứng được tiến hành trong pha lỏng, ở nhiệt độ 15 – 40°C trong những thiết bị bằng thép có dát chì ở bên trong và được trang bị các đèn thủy ngân – thạch anh.

Hexacloxiclohexan còn được gọi là hexacloran. Nó được sử dụng rộng rãi làm thuốc diệt côn trùng. Những chất được sử dụng để chống các côn trùng gây hại mùa màng được gọi là *thuốc trừ sâu*.

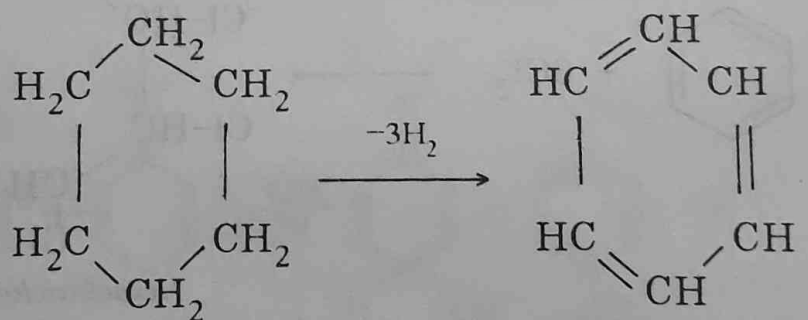
Điều chế các hiđrocacbon thơm

Benzen và nhiều dẫn xuất của nó được điều chế từ nhựa than đá, nhựa này được tạo thành khi cốc hóa than.

Nhựa than đá chứa nhiều hợp chất khác nhau, phần lớn chúng được sử dụng trong công nghiệp hóa học. Từ các phân đoạn riêng rẽ của nhựa than đá người ta tách ra các chất tinh khiết : benzen, toluen, xilen, phenol, naptalen, antraxen v.v...

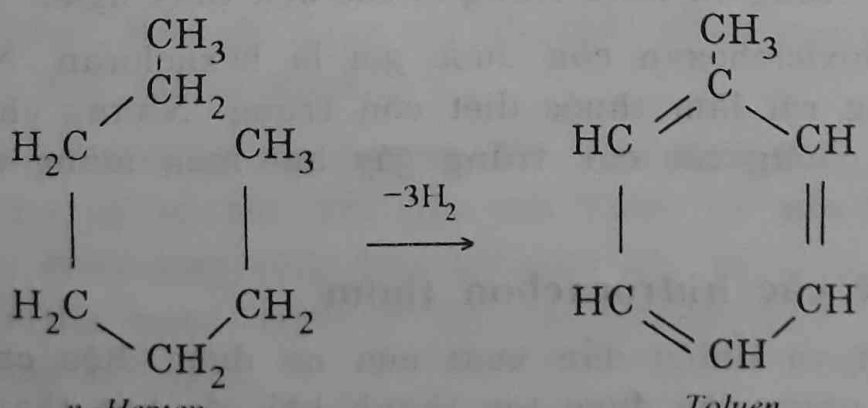
Hiện nay các hiđrocacbon thơm còn được điều chế từ dầu mỏ. Khi xử lí một cách đặc biệt dầu mỏ và phân đoạn dầu mỏ, thì tạo thành một lượng rất lớn hiđrocacbon thơm. Các hiđrocacbon thơm còn được điều chế khi chuyển hóa (refominh) dầu mỏ có xúc tác. Có hai dạng chuyển hóa có xúc tác : *1) crackinh với chất xúc tác platin (platfominh)* - đun nóng dầu mỏ ở nhiệt độ 500°C và áp suất 25 - 50 *atm* khi có mặt chất xúc tác platin. Nếu platfominh phân đoạn xăng có nhiệt độ sôi 65 - 105°C, thì chủ yếu thu được benzen và toluen ; *2) sự khử hiđro hóa (hiđrofominh)* - đun nóng các phân đoạn dầu mỏ ở nhiệt độ 500°C và áp suất 17-20*atm* khi có mặt chất xúc tác alumocoban.

Khi chuyển hóa có xúc tác thì xảy ra quá trình loại hiđro I :



Xiclohexan *Benzen*

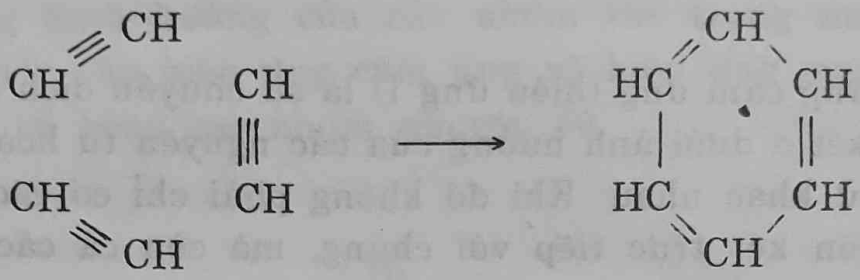
và quá trình loại hiđro II :



n-Heptan *Toluen*

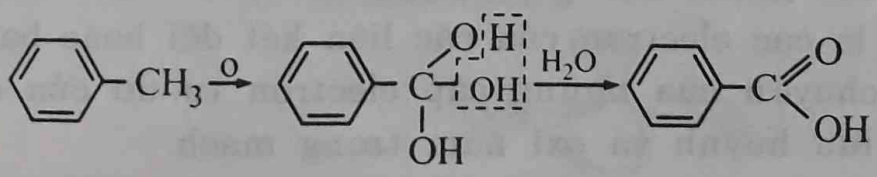
Hiđrocacbon thơm có thể được điều chế bằng các phương pháp tổng hợp, trong số các phương pháp này chúng ta chỉ đưa ra một.

Ngay từ năm 1866 Bectơlô đã nhận thấy rằng khi đun nóng axetilen đến 550 - 600°C thì benzen sẽ được tạo thành. Theo sự khảo sát của N. Đ. Zelinxki và B. A. Cazanxki, thì sự trùng hợp axetilen thành benzen xảy ra tốt nhất khi cho nó đi qua những ống đựng than hoạt tính đã được đốt nóng đến 600-650°C :



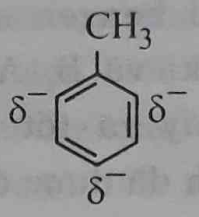
Benzen và nhiều đồng đẳng của nó được sử dụng làm cơ sở của phép tổng hợp hữu cơ công nghiệp nhiều chất thơm, thuốc nhuộm, dược phẩm, chất nổ, chất dẻo v.v...

Toluen. (metylbenzen, hoặc phenylmetan) $C_6H_5 - CH_3$ là chất lỏng có mùi đặc trưng, giống mùi benzen, sôi ở 110°C. Nó được sử dụng để điều chế axit benzoic, saccarin, các chất nổ v.v... Khi cho các chất oxi hóa mạnh (ví dụ $KMnO_4$ trong môi trường axit) tác dụng lên toluen, nhân benzen không bị thay đổi (bản thân benzen bền đối với sự oxi hóa), chỉ có mạch bên (trong trường hợp này là nhóm metyl) bị oxi hóa, tạo thành nhóm cacboxyl :



***

Nhóm metyl trong toluen thuộc nhóm thế loại thứ nhất. Nó tạo được mật độ electron cao ở các vị trí *ortho* và *para* của nhân benzen, điều này có liên quan với hiệu ứng cảm ứng dương. Các ankyl khác cũng có hiệu ứng cảm ứng dương.



Hiệu ứng cảm ứng (hiệu ứng I) là sự chuyển dịch các electron tạo liên kết σ dưới ảnh hưởng của các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử khác nhau. Khi đó không phải chỉ có các nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với chúng, mà còn cả các nguyên tử tiếp theo của mạch chịu ảnh hưởng của các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử này.

Hiệu ứng cảm ứng của nguyên tử hoặc của nhóm nguyên tử có thể là dương và âm. *Dấu dương* (hiệu ứng + I) được viết cho các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử *đẩy electron* ($-CH_3$, $-CHR_2$, $-CR_3$). Hiệu ứng *cảm ứng âm* (hiệu ứng -I) được gây ra bởi các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử *hút electron* :

$-\overset{+}{N}H_3$, $-\overset{+}{N}R_3$, $-NO_2$, $-C\equiv N$, $-COOH$, $-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$, $-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-OH$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C_6H_5$.

Hiệu ứng luân hợp, hoặc cái gọi là *hiệu ứng mezome* (hiệu ứng M) tồn tại trong các hợp chất thơm và không no có các liên kết đôi luân hợp. Hiệu ứng này chỉ rõ sự dịch chuyển các electron tạo thành không phải các liên kết σ mà là các liên kết π, nghĩa là các electron của các liên kết đôi hoặc ba, cũng như sự dịch chuyển của những cặp electron tự do của các nguyên tử nitơ, lưu huỳnh và oxi nằm trong mạch.

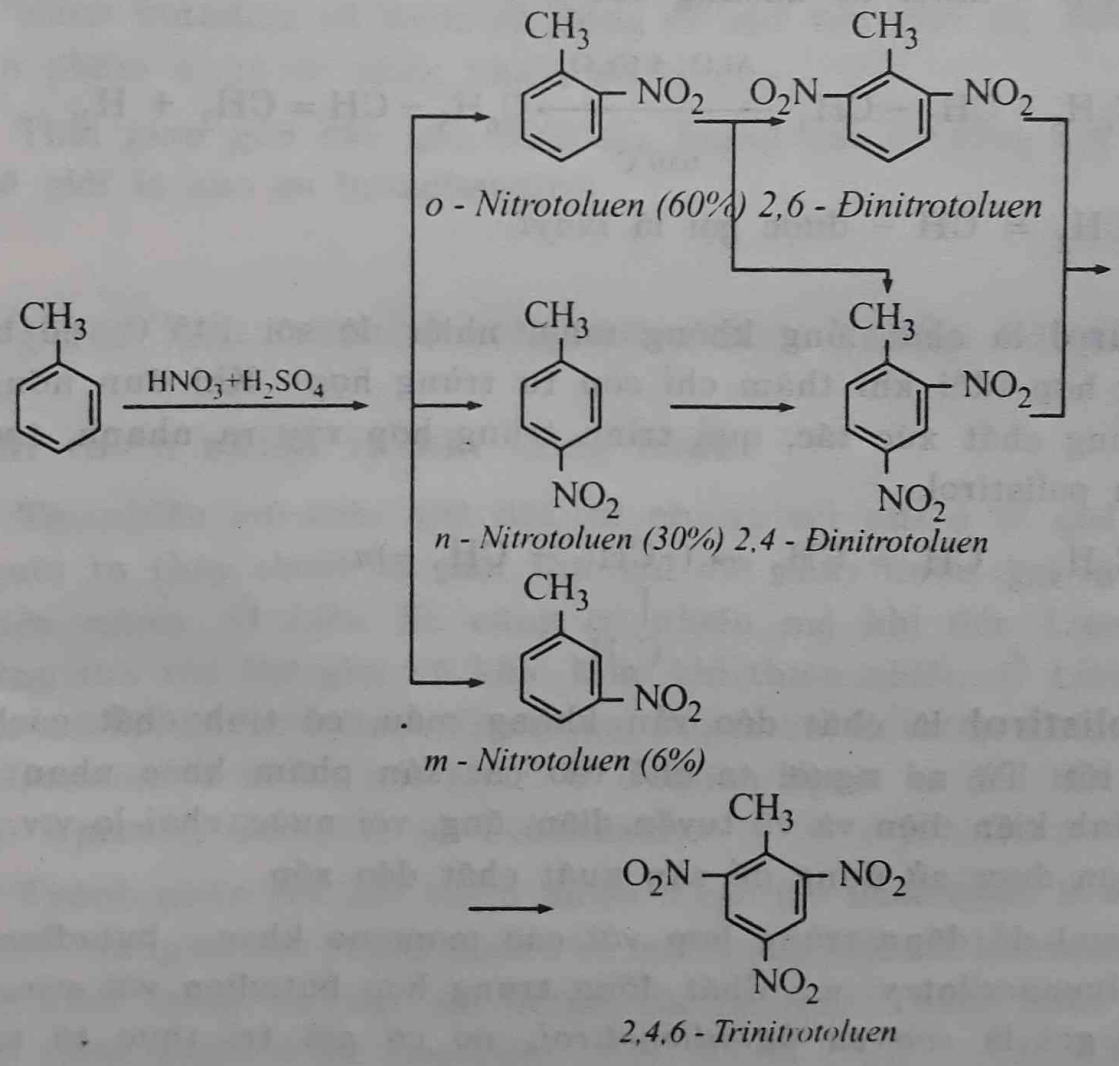
Hiệu ứng mezome có thể dương và âm.

Các nhóm *đẩy electron* (electron của các cặp tự do) ($-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CH_3$) có *hiệu ứng mezome dương*

(hiệu ứng +M). Các nhóm hút electron: (–NO_2, –C≡N, –C(=O)–CHO) *có hiệu ứng mezome âm (hiệu ứng –M).*

Hiệu ứng cảm ứng của nguyên tử hoặc của nhóm nguyên tử có thể trùng về dấu với hiệu ứng mezome, nhưng có thể ngược dấu, ví dụ nguyên tử clo có hiệu ứng cảm ứng âm và hiệu ứng mezome dương.

Tác dụng định hướng của các nhóm thế trong nhân thơm còn phụ thuộc vào hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng mezome của các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử.



Khi nitro hóa toluen, thì thu được chủ yếu hai đồng phân *-ortho* và *para* - nitrotoluen. Khi nitro hóa tiếp tục thì các đồng phân *ortho* và *para* chuyển thành đinitrotoluen và cuối cùng thành 2, 4, 6 - trinitrotoluen : 2, 4, 6 - trinitrotoluen có tên gọi kĩ thuật là *trotil* hoặc *tol* và là thuốc nổ rất mạnh.

Etylbenzen là chất lỏng không mầu, nhiệt độ sôi 136°C. Mùi của nó giống mùi benzen. Cũng giống như khí oxi hóa toluen, khi oxi hóa etylbenzen thì thu được axit benzoic. Etylbenzen được sử dụng với lượng lớn để tổng hợp hiđrocacbon không no - vinylbenzen, hoặc xtirol. Muốn vậy người ta loại hiđro của etylbenzen, bằng cách cho hơi của nó đi qua những ống đựng hỗn hợp các oxit, ví dụ các nhôm, và crom oxit ($Al_2O_3 + Cr_2O_3$) ở nhiệt độ khoảng 650°C :

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[650^oC]{Al_2O_3 + Cr_2O_3} C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2.$$

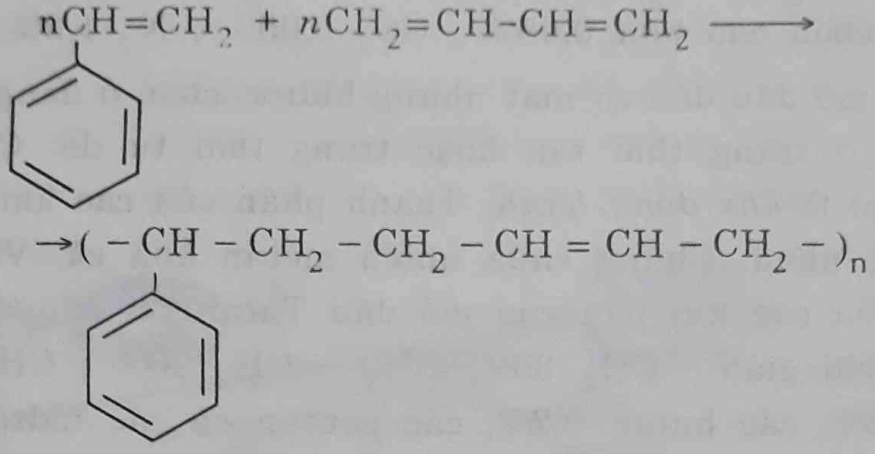
Gốc $CH_2 = CH -$ được gọi là *vinyl.*

Stirol là chất lỏng không mầu, nhiệt độ sôi 145°C, dễ bị trùng hợp (đôi khi thậm chí còn tự trùng hợp). Khi đun nóng và dùng chất xúc tác, quá trình trùng hợp xảy ra nhanh, tạo thành polistirol.

$$nC_6H_5 - CH = CH_2 \rightarrow (-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 -)n.$$

Polistirol là chất dẻo rắn không mầu, có tính chất cách điện tốt. Từ nó người ta chế tạo các sản phẩm khác nhau : các linh kiện điện và vô tuyến điện, ống, vòi nước, chai lọ v.v... Nó còn được sử dụng để sản xuất chất dẻo xốp.

Stirol dễ đồng trùng hợp với các monome khác : butađien, metylmetacrilat v. v... Chất đồng trùng hợp butađien với stirol được gọi là *cao su butadienstirol,* nó có giá trị thực tế to lớn nhất :



Cao su butađienstirol là cao su thuộc loại thông dụng. Tùy thuộc vào tỉ lệ butađien và stirol khi trùng hợp, mà tạo thành cao su có tính chất hóa lí khác nhau. Cao su này bền hơn cao su natri butađien và được sử dụng để chế tạo săm lốp ôtô, các sản phẩm kĩ thuật khác nhau, ebonit v.v...

Thời gian gần đây gần 80% sản lượng cao su tổng hợp của thế giới là cao su butađienstirol.

§ 107. CÁC NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

Khí thiên nhiên và khí đồng hành

Tại nhiều nơi trên quả đất, từ những vết nứt ở vỏ quả đất người ta thấy thoát ra một thứ khí đốt cháy được, gọi là *khí thiên nhiên*. Ở Liên Xô cũng có nhiều mỏ khí đốt. Liên Xô đứng thứ nhì thế giới về khai thác khí thiên nhiên. Ở Liên Xô các mỏ khí đốt có ở Bacu, Groznom, Đagextan, Xaratôp, Chiumen, ở Ucraina và nhiều nơi khác. Ở Ucraina người ta đều biết các mỏ Ugerxki, Đasapxki và Sebelinxki.

Thành phần của khí thiên nhiên ở các mỏ khác nhau là khác nhau, trong đó chủ yếu là metan và một lượng nhỏ các hiđrocacbon khí khác (etan, propan, các butan, các pentan). Thành phần của khí thiên nhiên ở mỏ Đasapxki ; CH_4 97,8% ; $CH_3 - CH_3$ 0,5% ;

$CH_3 - CH_2 - CH_3$ 0,2% ; các butan 0,1% ; các pentan và các hiđrocacbon cao hơn 0,05% ; CO_2 0,05% ; N_2 1,3%.

Mỏi mỏ dầu đều có mặt những hiđrocacbon ở dạng khí, chúng có thể ở trạng thái tan hoặc trạng thái tự do. Các khí này được gọi là *khí đồng hành*. Thành phần của các khí đồng hành là khác nhau. Chúng chứa nhiều metan hơn cả. Ví dụ, thành phần của các khí phụ của mỏ dầu Tatarơxki ở nước cộng hòa A-dec-bai-gian : CH_4 39%, $CH_3 - CH_3$ 20% ; $CH_3 - CH_2 - CH_3$ 18%, các butan 0,2%, các pentan và các hiđrocacbon cao hơn 4,7% ; CO_2 0,1% ; N_2 11,5%.

Các khí thiên nhiên và khí đồng hành được sử dụng làm nhiên liệu, cũng như làm nguyên liệu cho công nghiệp hóa học. Để làm nguyên liệu người ta sử dụng các hiđrocacbon riêng biệt, ví dụ metan, propan, butan v.v.... chúng được lấy ra khỏi hỗn hợp bằng cách hấp thụ khí bởi các dung môi, rồi tiếp đó tiến hành tách phân đoạn.

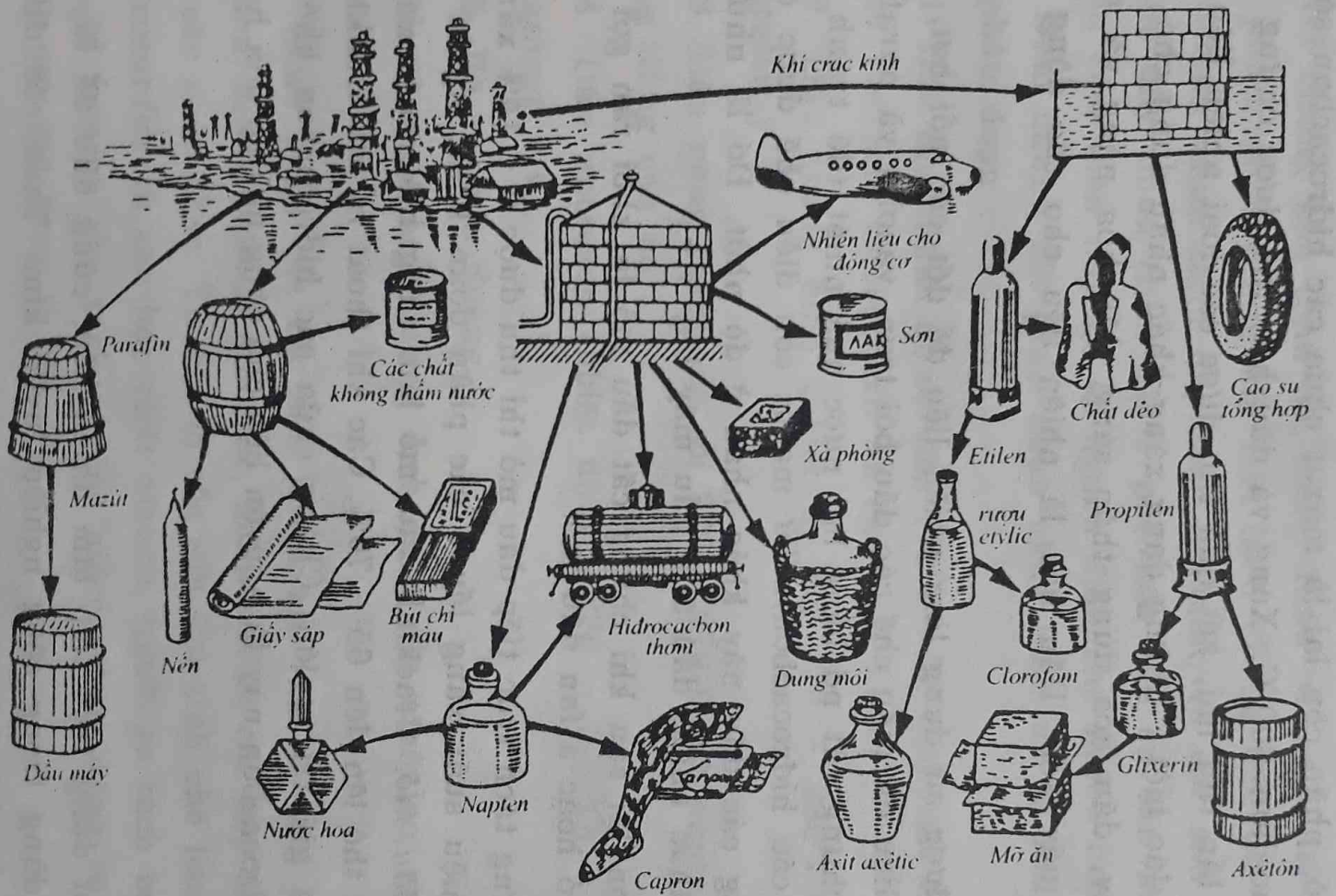
Dầu mỏ

Là chất lỏng có mầu từ vàng hoặc nâu tươi đến đen và có mùi đặc trưng khó chịu. Dầu mỏ nhẹ hơn nước, tỉ trọng của nó dao động từ 0,73 đến 0,86. Dầu mỏ là hỗn hợp các hiđrocacbon khí, lỏng và rắn.

Ngoài các hiđrocacbon, dầu mỏ còn chứa một lượng nhỏ các axit naptenic, các hợp chất sunfua và nitrua.

Dầu mỏ ở những mỏ khác nhau có thành phần khác nhau. Dầu mỏ của Mỹ khai thác ở bang Penxinvania chứa chủ yếu các hiđrocacbon no. Dầu mỏ Bacu giầu các hiđrocacbon napten (đến 90%). Dầu mỏ của một số mỏ, ví dụ của đảo Bocneo, chứa nhiều hiđrocacbon thơm.

Dầu mỏ là một trong những nguồn nhiên liệu lỏng chủ yếu dùng cho động cơ đốt trong và là nguyên liệu quý cho công nghiệp hóa học. Từ những chất lấy ra ở dầu mỏ người ta điều chế cao su tổng hợp, chất dẻo, sợi hóa học và nhiều thứ khác (h. 57).



Hình 57. Các sản phẩm thu được từ dầu mỏ.

Dầu mỏ thô cần được tinh chế. Người ta tách nó khỏi các khí, nước, các hợp chất sunfua, các axit naptenic và các muối. Sau đó đem chưng cất phân đoạn dầu mỏ. Khi đó sẽ thu được các phân đoạn : phân đoạn thứ nhất (ở nhiệt độ 120 - 150°C) là xăng thô, phân đoạn thứ hai (ở nhiệt độ 150 - 300°C) là dầu hỏa thô, phần còn lại là mazut chứa các hiđrocacbon sôi ở nhiệt độ cao hơn 300°C. Xăng và dầu hỏa thô được chưng cất phân đoạn lần thứ hai, kết quả thu được các loại nhiên liệu có công dụng đặc biệt : những dạng xăng khác nhau dùng cho ôtô và máy bay, dầu hỏa dùng thắp sáng, dầu hỏa nặng và nhẹ dùng cho máy kéo. Dầu hỏa là nhiên liệu cho các động cơ tên lửa.

Mazut được sử dụng làm nhiên liệu để đốt các nồi hơi, nó là nguyên liệu để điều chế các dầu bôi trơn, vazơlin và parafin. Người ta chưng cất nó bằng hơi nước quá nhiệt (để tránh sự phân hủy các hiđrocacbon). Từ mazut còn điều chế được các dầu khoáng các dầu này khác nhau ở độ nhớt. Đó là những dầu máy khác nhau, dầu ôtô, dầu máy bay v.v...

Phần còn lại sau khi chưng cất dầu mỏ là khối rắn gọi là cát dầu mỏ hoặc atfan dầu mỏ.

Khi chưng tách trực tiếp dầu mỏ thì thu được 5 - 14% xăng. Để tăng hiệu suất xăng lấy ở các phân đoạn khác, người ta *crackinh dầu mỏ*. Crackinh dầu mỏ làm tăng hiệu suất xăng từ dầu mỏ thô lên đến 65 - 70%. Các khí thoát ra khi crackinh dầu mỏ có giá trị to lớn. Chúng chứa các hiđrocacbon không no, các hiđrocacbon này là nguyên liệu cho công nghiệp hóa học.

Than đá

Được sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu, cũng như để luyện than cốc dùng trong công nghiệp luyện kim. Than cốc được dùng để nấu chảy sắt từ quặng.

Sự luyện cốc được thực hiện ở các nhà máy hóa học luyện cốc. Than đá được chưng khô (cốc hóa) bằng cách đốt nóng trong các lò luyện cốc đặc biệt không có không khí, ở nhiệt độ cao 1000°C. Khi đó sẽ thu được than cốc, đó là chất rắn xốp gồm cacbon và xỉ tro.

Khi chưng khô than đá, ngoài than cốc, còn tạo thành các sản phẩm dễ bay hơi, khi làm lạnh chúng đến 25 - 70°C thì tạo thành nhựa than đá, nước amôniac và các sản phẩm khí. Trước đây nhựa than đá là phế liệu của sự sản xuất khí và luyện cốc, hiện nay nó là nguồn điều chế nhiều hợp chất hữu cơ. Đem chưng cất phân đoạn nhựa than đá sẽ thu được một số phân đoạn :

1. Dầu nhẹ (nhiệt độ sôi đến 170°C). Nó chứa các hiđrocacbon thơm (benzen, toluen, axit và các chất khác) ;

2. Dầu trung bình (nhiệt độ sôi 170 - 230°C) là fenol, naptalen ;

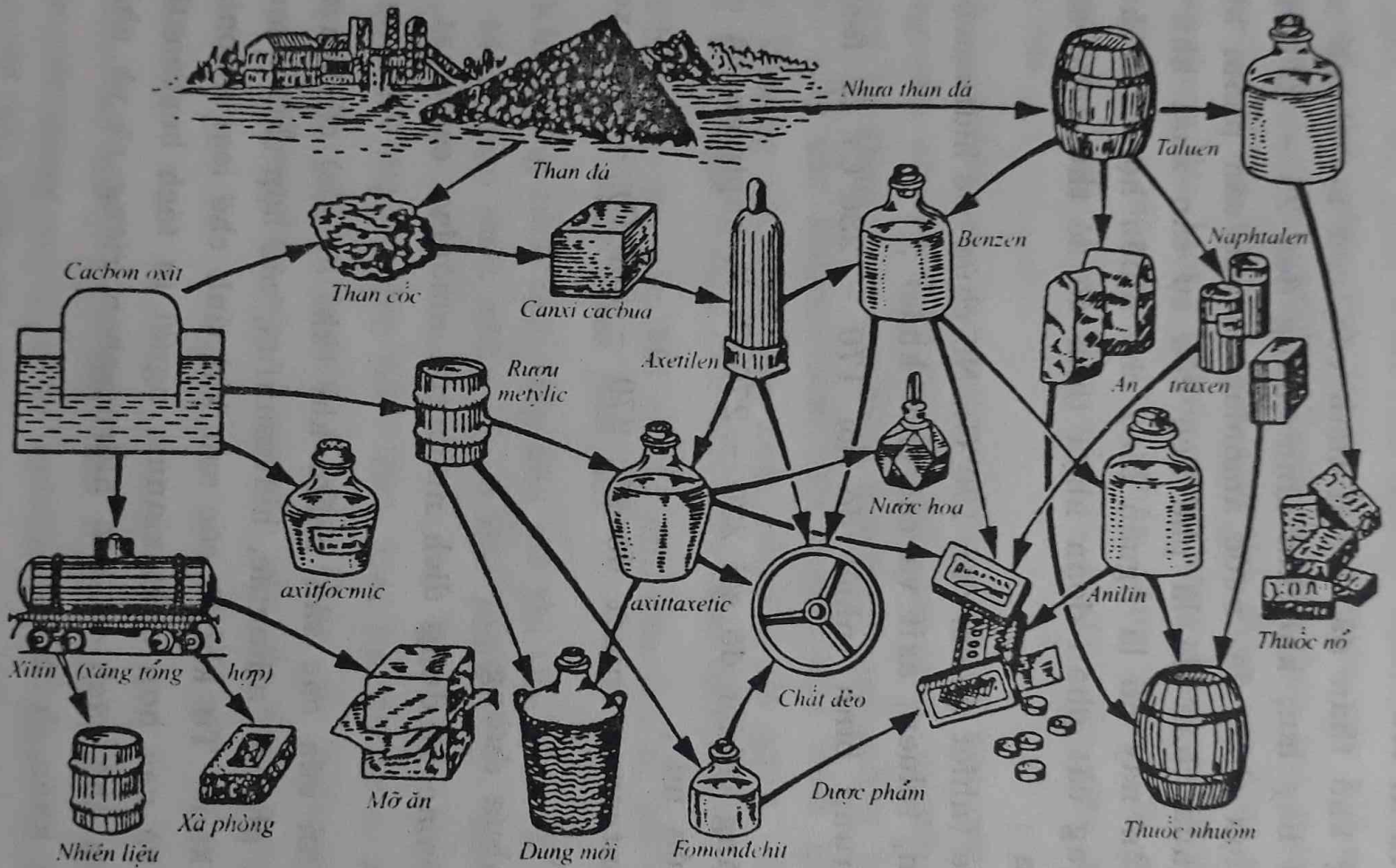
3. Dầu nặng (nhiệt độ sôi 230 - 270°C) là naptalen và các đồng đẳng của nó ;

4. Dầu antraxen (nhiệt độ sôi 270 - 350°C) - antraxen, fenantren v.v...

5. Bã - nhựa đường.

Nước amôniac là dung dịch nước của amôniac, cacbonat và amôni clorua.

Thành phần của các sản phẩm khí (khí lò cốc) có benzen, toluen, xilen, phenol, amoniac, hiđrosunfua, các hợp chất xianua và các chất khác. Từ khí lò cốc sau khi tinh chế loại amoniac, hiđrosunfua và các hợp chất xianua, người ta tách benzen thô, rồi từ benzen thô tách ra các hiđrocacbon riêng rẽ và nhiều chất quý giá khác (h.58).



Hình 58. Các sản phẩm thu được từ than đá.

§108. DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON

Thuộc về dẫn xuất halogen của hiđrocacbon có các hợp chất, trong đó các nguyên tử của hiđrocacbon liên kết với một hoặc một số nguyên tử halogen (flo, clo, brom hoặc iot). Chúng có thể là các hợp chất thế một, hai, ba và nhiều halogen.

Chúng ta xét hai phương pháp điều chế các dẫn xuất halogen :

1. Cho halogen tác dụng lên hiđrocacbon :

$$RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl,$$

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}} - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}$$

2. Cho axit halogenhiđric kết hợp với hiđrocacbon không no :

$$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 - CH_2Cl.$$

Hợp chất đầu dùng để điều chế các dẫn xuất halogen có thể là rượu, ở đó nhóm hiđroxil được thế bằng halogen nhờ axit halogenhiđric hoặc halogenua photpho.

Các dẫn xuất halogen của hiđrocacbon có giá trị thực tế to lớn. Chúng là các sản phẩm trung gian khi tổng hợp các chất hữu cơ đa dạng nhất, mà nhiều chất trong số đó được sử dụng làm dung môi cho các chất béo, dầu, chất dẻo v.v...

Metyl clorua CH_3Cl

Là chất khí không mầu, cháy cho ngọn lửa không mầu. Được điều chế bằng cách clo hóa metan ở 400 - 450°C khi có mặt chất xúc tác là các clorua kim loại kết tủa trên đá bọt. Metyl clorua được sử dụng làm chất metyl hóa.

Etyl clorua CH_3CH_2Cl

Là chất khí không mầu, dễ ngưng kết thành chất lỏng không mầu, nhiệt độ sôi 13°C. Được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ,

ví dụ để làm chất etyl hóa khi sản xuất etylxenlulozơ, từ đó chế các sơn và các sản phẩm khác nhau.

Etyl clorua được sử dụng làm chất gây tê cục bộ khi giải phẫu, nhờ khả năng bay hơi nhanh của nó.

Đicloetan $CH_2Cl - CH_2Cl$

Là chất lỏng không mầu, nhiệt độ sôi 84°C. Hòa tan rất tốt các chất béo, nhựa, sáp, dầu, cao su v.v. Độc. Được sử dụng làm dung môi, làm sản phẩm đầu để điều chế vinyl clorua v.v...

Clorofom $CHCl_3$

Là chất lỏng nặng không mầu, nhiệt độ sôi 61°C. Được sử dụng làm dung môi, làm thuốc ngủ khi phẫu thuật (trong thời gian gần đây nó dần dần được thay thế bằng các chất kém độc hơn).

Trong công nghiệp clorofom được điều chế bằng cách cho clorua vôi tác dụng lên rượu etylic hoặc axeton.

Freon - 12 (Điflođiclometan) CCl_2F_2

Là chất khí, không mùi, không mầu. Dưới áp suất nó dễ bị ngưng kết thành chất lỏng có nhiệt độ sôi -30°C. Không cháy và không độc. Được sử dụng làm chất làm lạnh trong tủ lạnh.

Trong công nghiệp freon được điều chế nhờ phản ứng giữa cacbon tetraclorua và hiđroflorua khi có mặt antimon pentaclorua ở nhiệt độ khoảng 100°C và áp suất 30*atm* :

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl.$$

Vinyl clorua $CH_2 = CHCl$

Là chất khí, ngưng kết thành chất lỏng ở -13°C. Trong công nghiệp vinyl clorua được điều chế :

1. Khi đun nóng đicloetan với dung dịch kiềm trong rượu metylic đến nhiệt độ 50°C :

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \xrightarrow[50^oC]{NaOH + CH_3OH} CH_2 = CHCl + NaCl$$

2. Khi đun nóng hiđro clorua và axetilen đến nhiệt độ 120 - 180°C, có mặt than hoạt tính bão hòa dung dịch thủy ngân (II) clorua :

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow[120 - 180^oC]{C + HgCl_2} CH_2 = CHCl.$$

Vinyl clorua dễ trùng hợp, tạo thành *polivinylclorua* :

$$nCH_2 = CHCl \rightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-)n$$

Hiện nay từ polivinylclorua người ta chế tạo các sản phẩm khác nhau : vải sơn, các vật liệu cách điện, áo mưa, áo choàng, đĩa hát v.v...

Vinyliđen clorua $CH_2=CCl_2$

Là chất lỏng, nhiệt độ sôi 31,7°C. Trong công nghiệp vinyliđen clorua được điều chế bằng cách đun nóng 1, 1, 2 - tricloetan với sữa vôi ở nhiệt độ 80 - 90°C :

$$CHCl_2-CH_2Cl \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_2 = CCl_2 + HCl\ (CaCl_2).$$

1, 1, 2 - Tricloetan được điều chế bằng cách cho clo kết hợp với vinyl clorua hoặc clo hóa đicloetan :

$$CH_2 = CHCl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CHCl_2.$$

Vinyliđen clorua dễ trùng hợp và đồng trùng hợp với các monome khác, đặc biệt là với vinyl clorua. Các chất đồng trùng hợp của nó có những ứng dụng khác nhau. Ví dụ chất đồng trùng hợp vinyliđen clorua với vinyl clorua được sử dụng để chế các loại sơn, các tấm dẻo và cứng, đĩa hát v.v...

Vinyl florua $CH_2 = CHF$

Là chất khí, có nhiệt độ sôi - 72°C. Trong công nghiệp nó được điều chế bằng cách kết hợp hiđro florua với axetilen khi có mặt chất xúc tác là thủy ngân (II) clorua

$$CH{\equiv}CH + HF \xrightarrow{HgCl_2} CH_2 = CHF.$$

Vinyl florua dễ bị trùng hợp. Polivinylflorua được sử dụng để điều chế các màng trong suốt, đàn hồi, có tính bền hóa học và chịu khí quyển, cũng như để điều chế các chất đồng trùng hợp.

Tetrafloetilen $F_2C = CF_2$

Là chất khí, có nhiệt độ sôi - 76°C. Trong công nghiệp nó được điều chế từ clorofom hoặc hexacloetan. Đầu tiên người ta cho hiđro florua tác dụng lên clorofom hoặc hexacloetan trong nồi hấp ở nhiệt độ 300 - 325°C. Khi đó sẽ thu được hỗn hợp metan và etan thế clo và flo, chúng được tách riêng, rồi sau đó khi cho tác dụng với bụi kẽm có mặt dung môi (rượu etylic và metylic, axeton, đioxan) thì hỗn hợp này chuyển thành tetrafloetilen và triflocloetilen :

$$CHCl_3 + HF \xrightarrow{SbF_3 + SbCl_5} CHClF_2,$$

$$2CHClF_2 \xrightarrow[650-800^\circ C]{300^\circ C} 2HCl + F_2C = CF_2,$$

$$Cl_3C - CCl_3 + HF \xrightarrow[300^\circ C]{SbF_3+SbCl_5} \begin{matrix} CClF_2 - CClF_2 \\ \text{(hiệu suất 57\%)} \\ CCl_2F - CClF_2 \\ \text{(hiệu suất 17\%)} \end{matrix}$$

$$CClF_2 - CClF_2 + Zn \xrightarrow[4\ atm]{110-130^\circ C} F_2C = CF_2 + ZnCl_2,$$

$$CCl_2F - CClF_2 + Zn \xrightarrow[4atm]{110-130^oC} F_2C = CClF + ZnCl_2.$$

Triflocloetilen $F_2C = CClF$

Là chất khí, nhiệt độ sôi -27^oC. Triflocloetilen và tetrafloetilen dễ bị trùng hợp.

Chất thứ nhất được sử dụng để điều chế chất dẻo chứa flo-3, hoặc floroten, còn chất thứ hai được sử dụng để điều chế chất dẻo chứa flo-4, hoặc teflon. Cả hai chất polime- đều có tính bền hóa học và chỉ số điện môi cao. Chất dẻo chứa flo-3 được sử dụng để điều chế các chất phủ lên kim loại, thủy tinh, sứ, gốm. Các lớp phủ bảo vệ cho các sản phẩm khác nhau và các chi tiết riêng biệt khỏi bị ăn mòn.

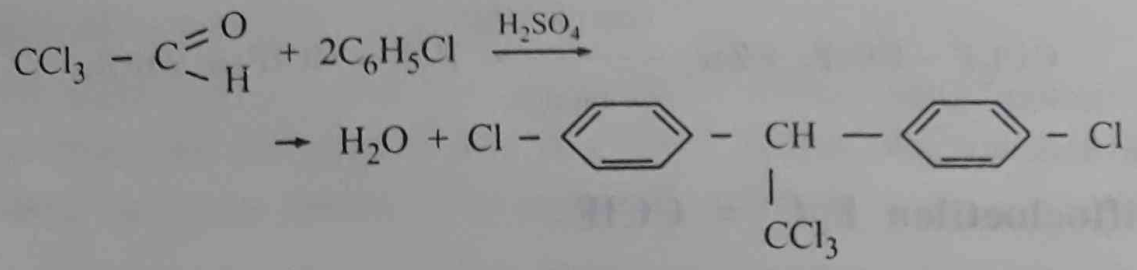
Chất dẻo chứa flo-4 được sử dụng trong ngành hàng không và trong công nghiệp để chế tạo các chi tiết bít kín (lớp đệm, vòng khít v.v...), các sản phẩm điện, kĩ thuật điện và các sản phẩm bền hóa học.

Điclođiphenyltriclometylmetan (ĐĐT)

Là chất tinh thể không mầu, nhiệt độ nóng chảy 109^oC. Không tan trong nước, tan trong axeton, benzen, clobenzen, dầu hỏa v.v... ĐĐT được sử dụng rộng rãi để chống côn trùng gây hại mùa màng. ĐĐT độc, vì vậy khi sử dụng nó cần tuân thủ các biện pháp an toàn. *Hiện nay ĐĐT đã được thay bằng các thuốc trừ sâu khác.* ĐĐT được điều chế từ rượu etylic, clo và clobenzen theo sơ đồ :

$$C_2H_5OH \xrightarrow[-5HCl]{+5Cl_2} CCl_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Cloran
(andehit tricloaxetic)



CHƯƠNG XVIII

HỢP CHẤT HỮU CƠ CHỨA OXI

§109. RƯỢU VÀ PHENOL

Rượu

Là các dẫn xuất hiđrocacbon, trong đó một hoặc một số nguyên tử hiđro được thế bằng nhóm chức –OH, nhóm này được gọi là *nhóm hiđroxyl* hoặc *nhóm oxi*.

Nhóm hiđroxyl gây ra các tính chất hóa học của rượu. Trong phân tử rượu có thể có một số nhóm hiđroxyl. Tùy thuộc vào số lượng nhóm hiđroxyl trong phân tử, người ta chia các rượu ra thành rượu *một chức* (một nhóm hiđroxyl), rượu *hai chức* (hai nhóm hiđroxyl), rượu *ba chức* (ba nhóm hiđroxyl) v.v...

Các rượu tạo thành dãy đồng đẳng, trong đó rượu đứng sau khác rượu đứng trước nó một nhóm $-CH_2$.

Công thức chung của các rượu no một chức là $C_nH_{2n+1}OH$, hoặc ROH, R là gốc hiđrocacbon.

Có hai dạng đồng phân trong các dãy đồng đẳng của các rượu : *đồng phân mạch* và *đồng phân vị trí*. Bắt đầu từ rượu propylic xuất hiện các đồng phân, chúng khác nhau ở vị trí nhóm hiđroxyl :

$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$

Rượu propylic

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

Rượu isopropylic

Các nguyên tử cacbon được chia thành các nguyên tử cacbon bậc nhất, bậc hai, bậc ba và bậc bốn. *Nguyên tử cacbon bậc nhất là nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử cacbon khác bằng một hóa trị* ; nguyên tử cacbon bậc hai liên kết với hai nguyên tử cacbon khác bằng hai hóa trị, nguyên tử cacbon bậc ba – liên kết bằng ba hóa trị, còn nguyên tử cacbon bậc bốn – liên kết bằng bốn hóa trị.

Tùy thuộc vào nhóm hiđroxyl nằm ở nguyên tử cacbon nào, người ta phân biệt rượu *bậc nhất, bậc hai* và *bậc ba.*

Ở rượu bậc nhất nhóm hiđroxyl nằm ở nguyên tử cacbon bậc nhất, ở rượu bậc hai – nằm ở nguyên tử cacbon bậc hai, ở rượu bậc ba – nằm ở nguyên tử cacbon bậc ba.

Rượu butylic có thể tồn tại dưới bốn dạng đồng phân :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$

Rượu butylic mạch thẳng
($t_s = 118^oC$)

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Rượu butylic bậc hai
($t_s = 100^oC$)

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2OH$$

Rượu isobutylic
($t_s = 108^oC$)

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}} - CH_3$$

Rượu butylic bậc ba
($t_s = 83^oC$)

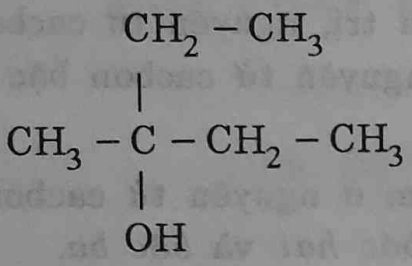
Các rượu được gọi tên theo :

1. Danh pháp hợp lí, theo danh pháp này các chất phức tạp hơn được coi như các dẫn xuất của chất đầu tiên của dãy đồng đẳng hoặc lấy từ tên gọi các gốc, ví dụ :

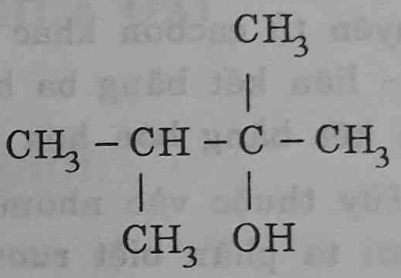
CH_3OH	CH_3-CH_2OH	$CH_3-CH_2-CH_2OH$
Rượu metylic	Rượu etylic	Rượu propylic

Rượu đơn giản nhất là rượu metylic, còn được gọi là *cacbinol.*

Ở các trường hợp phức tạp hơn, rượu được xem là dẫn xuất của cacbinol, ở đó một hoặc một số nguyên tử hiđro thuộc nguyên tử cacbon được thế bằng các gốc :



metyldietylcacbinol



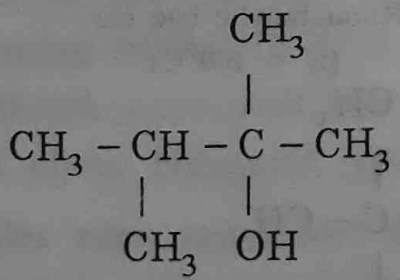
đimetylisopropylcacbinol

2. Danh pháp quốc tế, cơ sở của danh pháp này là tên gọi của hiđrocacbon tương ứng có thêm đuôi *ol,* ví dụ :

CH_3OH : metanol,

CH_3-CH_2OH : etanol,

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$: butanol-1,

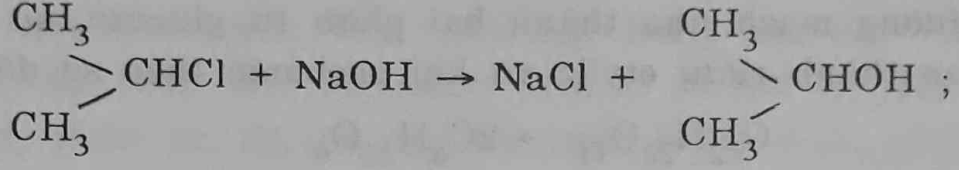


2, 3-đimetylbutanol-2.

Các phương pháp chung điều chế rượu. Rượu có thể được điều chế bằng phương pháp *tổng hợp* và phương pháp *sinh hóa.*

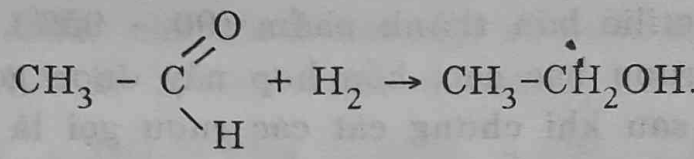
Phương pháp tổng hợp gồm có :

1. Thủy phân các dẫn xuất halogen khi cho chúng tác dụng với dung dịch kiềm trong nước :



2. Hiđrat hóa các hợp chất không no. Rượu etylic được điều chế bằng cách hiđrat hóa etilen . Các rượu bậc hai và bậc ba được tạo thành từ các olefin khác. Khi hiđrat hóa axetilen, thì tạo thành anđehit axetic, bằng cách khử có thể chuyển anđehit này thành rượu etylic ;

3. Khử anđehit và xeton :



Sự điều chế rượu bằng cách lên men các chất đường khi có mặt các men thuộc về phương pháp *sinh hóa*.

Các chất đầu để điều chế rượu có thể là : đường và các sản phẩm chứa đường (quả nho và các loại quả khác) ; các sản phẩm thiên nhiên chứa tinh bột (khoai tây, họ lúa mì : lúa mạch đen, tiểu mạch, ngô) ; gỗ (gỗ chứa polixaccarit xenlulozơ).

Trước khi lên men phải tiến hành đường hóa các sản phẩm chứa tinh bột hoặc xenlulozơ. Muốn vậy người ta nghiền khoai tây hoặc lúa mì, rồi xử lí bằng hơi nước quá nhiệt ở nhiệt độ 140 - 150°C. Sau đó thêm mạch nha (các hạt đại mạch mọc mầm, sấy khô rồi xay thành bột) có chứa men điatazơ vào khối đã được làm nguội đến 60°C. Dưới tác dụng của điatazơ ở nhiệt độ khoảng 60° C tinh bột chuyển thành đường mạch nha (mantozơ) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Sự đường hóa gỗ được tiến hành bằng cách đun nóng gỗ với axit sunfuric loãng dưới áp suất. Khi đó xenlulozơ của gỗ chuyển thành glucozơ $C_6H_{12}O_6$.

Người ta thêm men vào dung dịch đã được đường hóa ở nhiệt độ khoảng 30°C. Dưới tác dụng của men có chứa nấm men, sự lên men sẽ xảy ra. Sự lên men bao gồm sự thủy phân phân tử đường mạch nha thành hai phân tử glucozơ, sự phân hủy glucozơ thành rượu etylic và khí cacbonic theo sơ đồ :

$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 2C_6H_{22}O_6 ,$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3 - CH_2OH + 2CO_2.$$

Sau khi lên men sẽ thu được dịch lên men, đó là chất lỏng chứa khoảng 18% rượu etylic, một ít anđehit axetic và một lượng nào đó các rượu bậc cao. Các rượu bậc cao được tạo thành khi các chất chứa anbumin bị phân hủy. Đem chưng cất dịch lên men, thì đầu tiên anđehit axetic sẽ được cất ra, sau đó đến rượu etilic bán thành phẩm (90 - 95%), sau cùng đến hỗn hợp các rượu bậc cao, hỗn hợp này được gọi là *rượu tạp*. Phần còn lại sau khi chưng cất các rượu gọi là *bã rượu*, được dùng làm thức ăn cho gia súc.

Rượu bán thành phẩm được chưng cất lại (tinh cất). Khi đó sẽ thu được rượu tinh cất 95,5%.

Từ rượu tạp người ta tách ra các rượu propylic, isobutylic, isoamylic v. v.. Từ 1 tấn khoai tây và 40*kg* mạch nha có thể điều chế được 130*l* rượu và 90 *kg* khí cacbonic. Từ 1 tấn mạt gỗ cũng điều chế được khoảng 130*l* rượu.

Rượu etylic điều chế từ mạt gỗ (rượu thủy phân) thường chứa một lượng nào đó rượu metylic rất độc, vì vậy người ta chỉ sử dụng nó vào các mục đích kĩ thuật.

Nếu tiến hành lên men các chất đường khi có mặt natri sunfit Na_2SO_3, thì quá trình xảy ra theo cách khác.

Bằng cách lên men người ta điều chế được glixerin, anđehit axetic và khí cacbonic :

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + CH_3 - C\overset{O}{\underset{H}{=}} + CO_2$$

Tính chất lí học của rượu

Những rượu chứa đến 15 nguyên tử cacbon trong phân tử là chất lỏng, nhiều hơn 15 nguyên tử là chất rắn. Tất cả chúng đều nhẹ hơn nước. Các rượu bậc thấp, cho đến rượu propylic C_3H_7OH trộn lẫn với nước theo tỉ lệ bất kì. Khi tăng khối lượng phân tử, độ tan của các rượu trong nước giảm. Các rượu bậc cao thực tế không tan trong nước.

Tính chất hóa học của rượu

Được quyết định bởi nhóm hiđroxyl và bởi gốc hữu cơ.

Rượu là chất trung tính và không phân li thành các ion.

Phản ứng với kim loại kiềm. Khi cho rượu tác dụng với kim loại kiềm thì hiđro của nhóm hiđroxyl sẽ được thế bằng nguyên tử kim loại. Khi đó sẽ thu được *ancolat* :

$$2CH_3 - CH_2 - OH + 2Na \rightarrow 2CH_3 - CH_2 - ONa + H_2 \uparrow.$$

Ancolat được tạo thành bởi rượu metylic được gọi là metylat, bởi rượu etylic được gọi là etylat, bởi rượu propylic được gọi là propylat v.v..

Rượu có thể tương tác với kim loại kiềm thổ, nhưng kém mãnh liệt hơn so với kim loại kiềm. Người ta biết được các ancolat nhôm, magie v.v...

Ancolat là chất rắn, tan được trong rượu. Ancolat bị nước thủy phân hoàn toàn, tạo thành rượu tương ứng và kiềm :

$$R - ONa + HOH \rightarrow ROH + NaOH.$$

Phản ứng tạo thành ancolat chứng tỏ có sự tương tự giữa rượu và nước. Các rượu đơn giản – rượu metylic và etylic – là các rượu gần với nước nhất . Các rượu tiếp theo – rượu propylic và amylic – phản ứng yếu hơn, còn các rượu cao chỉ phản ứng khi đun nóng. Khi tạo thành ancolat, rượu thể hiện tính chất của axit, mặc dù không phát hiện được các ion hiđro trong rượu. Ở điều kiện thường rượu không tạo thành ancolat với

kiềm. Nhưng hiện nay trong công nghiệp natri etylat được điều chế bằng cách cho rượu etylic tương tác với kiềm natri. Khi đó xảy ra phản ứng thuận nghịch :

$$CH_3 - CH_2OH + NaOH \rightarrow CH_2 - CH_2ONa + H_2O.$$

Ở những điều kiện xác định (tăng nhiệt độ, đuổi nước) có thể làm chuyển dịch cân bằng hóa học về phía tạo thành natri etylat.

Phản ứng với axit halogenhiđric. Rượu tương tác với axit halogenhiđric đậm đặc. Khi đó sẽ thu được dẫn xuất halogen của hiđrocacbon. Phản ứng là thuận nghịch :

$$CH_3 - CH_2OH + HBr \rightleftharpoons CH_3 - CH_2Br + H_2O$$

Phản ứng này là phản ứng thế ái nhân nhóm hiđroxyl. Có thể biểu diễn cơ chế của nó bằng sơ đồ sau :

$$CH_3 - CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3 - \overset{\delta+}{C}H_2 - \boxed{\overset{\delta-}{O}H \ldots \overset{+}{H}} \; Br^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3 - CH_2Br + H_2O.$$

Sự oxi hóa rượu. Rượu cháy được :

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O.$$

Dưới tác dụng của các chất oxi hóa (axit cromic, hỗn hợp cromic, kali pemanganat v.v.) sẽ tạo thành anđehit hoặc xeton. Khi oxi hóa rượu bậc nhất thì tạo thành anđehit.

$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow{O_2} \left[CH_3 - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - OH \right] \longrightarrow CH_3 - C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2O$$

Khi oxi hóa rượu bậc hai thì điều chế được xeton :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHOH \xrightarrow{O_2} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = O + H_2O$$

Sự khử nước của rượu đã được xét khi trình bày các phương pháp điều chế hiđrocacbon không no.

Sự khử nước của rượu được tiến hành khi đun nóng rượu với chất hút nước (kẽm clorua, axit sunfuric v.v..).

Tùy thuộc vào điều kiện, có thể điều chế được hoặc là hiđrocacbon không no, hoặc là ete.

Ete được tạo thành khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn và lấy dư rượu. Với axit sunfuric phản ứng thường tiến hành theo hai giai đoạn. Đầu tiên tạo thành este của axit sunfuric, sau đó nó phản ứng với lượng rượu dư, nếu đun nóng hỗn hợp phản ứng đến 140°C :

$$C_2H_5OH + HO - SO_2OH \rightleftharpoons \underset{\text{Axit etylsunfuric}}{C_2H_5O - SO_2OH} + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-\boxed{OSO_2OH} \\ CH_3-CH_2-\boxed{O\ H} \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Ete đietylic}}{\begin{matrix} CH_3 - CH_2 \\ CH_3 - CH_2 \end{matrix}\!\!>O} + H_2SO_4,$$

Trong công nghiệp ete đietylic được điều chế bằng cách cho hơi rượu đi qua nhôm oxit ở 250°C :

$$2C_2H_5 - OH \xrightarrow[250^\circ C]{Al_2O_3} C_2H_5 - O - C_2H_5 + H_2O.$$

Ete có tính chất trung tính, có khả năng phản ứng nhỏ. Các phân tử của chúng gồm các gốc hiđrocacbon nối qua nguyên tử oxi. Các gốc có thể giống hoặc khác nhau. Ete đimetylic và ete metyletylic là các chất khí, còn từ ete đietylic trở đi là các chất lỏng không màu, có mùi "ete" đặc trưng. Chúng tan ít trong nước, nhẹ hơn nước.

Ete đietylic (gọi đơn giản là ete) $C_2H_5 - O - C_2H_5$ là chất lỏng không màu, rất dễ bay hơi, có mùi ete dễ chịu, nhiệt độ sôi 34,6°C. Ete dễ bị cháy, hơi ete tạo với không khí hỗn hợp nổ. Nó được sử dụng làm dung môi và trong y học làm thuốc gây mê.

Phương pháp chung điều chế ete là cho dẫn xuất halogen của hiđrocacbon tác dụng với ancolat :

$$C_2H_5I + NaOC_2H_5 \rightarrow NaI + C_2H_5-O-C_2H_5.$$

$$R'I + NaOR \rightarrow R-O-R' + NaI.$$

Rượu metylic (metanol, rượu gỗ) CH_3OH

Trước đây nó được điều chế khi chưng khô gỗ, nên mới có tên là rượu gỗ. Rượu metylic là chất lỏng không mầu, sôi ở 64,7°C. Rất độc. Khi đi vào cơ thể nó gây ra sự ngộ độc nặng, làm hỏng thị giác, có thể đưa đến tử vong.

Trong công nghiệp rượu metylic được điều chế từ khí tổng hợp, khí này được tạo thành do sự chuyển hóa metan. Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ 300 - 600°C, áp suất tính toán 200 - 250 *atm* khi có mặt kẽm oxit và các chất xúc tác khác :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3-OH.$$

Rượu metylic được sử dụng với lượng lớn trong công nghiệp, hóa học để tổng hợp các chất hữu cơ khác nhau.

Rượu etylic (etanol) C_2H_5OH

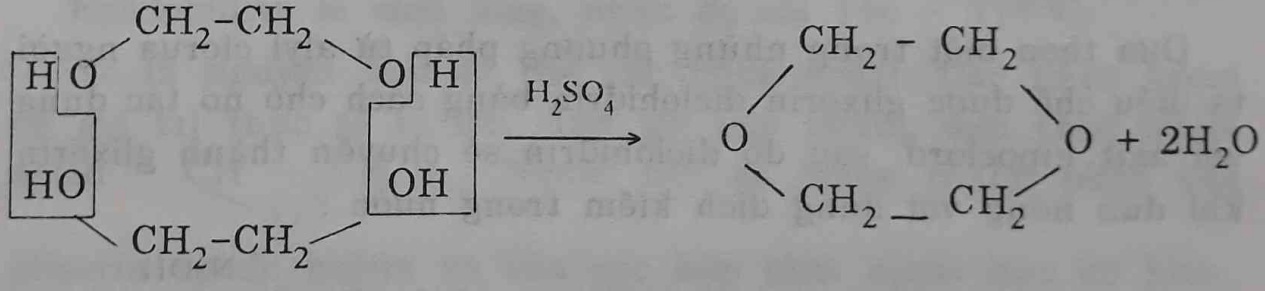
Là chất lỏng không mầu, sôi ở nhiệt độ 78,3°C. Ở thị trường thường bán rượu tinh cất. Đó là hỗn hợp rượu với nước (4,5%), được cất ra ở nhiệt độ 78,15°C, không tách riêng được rượu và nước. Hỗn hợp như thế được gọi là hỗn hợp đẳng phí. Rượu khan (tuyệt đối) được điều chế khi đuổi nước bằng phương pháp hóa học - nhờ những chất kết hợp nước, ví dụ đồng sunfat khan hoặc vôi sống. Nhiệt độ sôi của rượu tuyệt đối là 78,3°C. Trong công nghiệp rượu etylic được điều chế bằng cách hiđrat hóa etilen, bằng cách hiđrat hóa axetilen rồi tiếp đó khử anđehit axetic được tạo thành, và bằng cách lên men những chất chứa hiđrat cacbon.

Trong các dung dịch nước nồng độ rượu etylic đôi khi được biểu diễn bằng phần trăm thể tích, gọi là *độ*.

Rượu etylic được sử dụng rộng rãi trong nền kinh tế quốc dân. Nó là một trong những chất hóa học quan trọng nhất, được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ công nghiệp. Một phần rượu được sử dụng trong y học và công nghiệp thực phẩm.

Etilenglicol $CH_2 - CH_2$
$|\quad\quad|$
$OH\quad OH$

Là chất lỏng không mầu, có vị hơi ngọt. Nhiệt độ sôi 197°C. Trộn lẫn với nước và với các rượu bậc thấp theo mọi tỉ lệ. Giống như các đồng đẳng cao của nó, etilenglicol tham gia tất cả các phản ứng đặc trưng cho rượu một chức. Phương pháp điều chế công nghiệp là hiđrat hóa etilen. Etilenglicol được sử dụng để điều chế chất lỏng chống đông, về mùa đông chất này được rót vào các bộ tản nhiệt của ôtô, máy kéo, được sử dụng trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ và công nghiệp chất dẻo. Ete vòng đioxan được điều chế bằng cách chưng cất etilenglicol khi có mặt một lượng nhỏ axit sunfuric đặc :



Etilenglicol rất độc.

Glixerin $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$

Là chất đại diện đơn giản nhất của các rượu ba chức. Đó là chất lỏng đậm đặc, không mầu, có vị ngọt, trộn lẫn với nước theo mọi tỉ lệ. Glixerin nặng hơn nước, tan được trong rượu. Nhiệt độ sôi của glixerin là 290°C,

Glixerin tham gia được những phản ứng đặc trưng của rượu.

Cho đến nay phần rất lớn glixerin được điều chế bằng cách phân giải các chất béo thiên nhiên, các chất này là este của

các axit béo bậc cao và glixerin. Trong công nghiệp glixerin được điều chế cả bằng phương pháp tổng hợp. Với lượng lớn, người ta phải sử dụng propilen tách từ các khí crackinh dầu mỏ. Trước hết phải chuyển propilen thành alyl clorua (gốc - CH_2 - CH = CH_2 được gọi là alyl) bằng cách clo hóa ở nhiệt độ khoảng 500°C:

$$CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^\circ C} HCl + CH_2 = CH - CH_2Cl.$$

Ở nhiệt độ cao clo không kết hợp được vào liên kết bội, mà thế hiđro ở nguyên tử cacbon bậc nhất. Điều đó xảy ra được bởi vì ở các điều kiện này phân tử clo phân hủy thành các gốc $Cl_2 \rightarrow 2Cl$, gốc này sẽ phản ứng với phân tử propilen theo sơ đồ sau :

$$Cl. + CH_2 = CH - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2Cl + H.,$$

$$H. + Cl . \rightarrow HCl.$$

Clo kết hợp vào liên kết đôi ở nhiệt độ thường và tiến hành theo cơ chế ion.

Dựa theo một trong những phương pháp từ alyl clorua người ta điều chế được glixerin điclohiđrin bằng cách cho nó tác dụng với axit hipoclorơ, sau đó điclohiđrin sẽ chuyển thành glixerin khi đun nóng với dung dịch kiềm trong nước :

$$CH_2Cl - CH = CH_2 + HOCl \rightarrow CH_2Cl - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2Cl \xrightarrow{NaOH}$$

glixerin điclohiđrin

$$\rightarrow CH_2OH - CHOH - CH_2OH + 2NaCl.$$

Glixerin được sử dụng rộng rãi trong nền kinh tế quốc dân như một rượu nhiều chức để điều chế chất dẻo (bằng cách ngưng tụ glixerin với các axit nhiều bậc) và trong công nghiệp thực thẩm. Một lượng lớn nó được dùng để điều chế este khi cho glixerin tương tác với axit nitric.

Este này được gọi là *nitroglixerin* :

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3HNO_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array} + 3H_2O$$

Nitroglixerin

Là chất lỏng sành, giống dầu, có tính chất nổ mạnh (nổ ngay cả khi lắc nhẹ). Được sử dụng để chế đinamit, đinamit là khối xốp (đất thó, mùn cưa v. v...) tẩm nitroglixerin. Đinamit an toàn hơn trong khi làm việc và không nổ khi lắc hoặc va đập. Dung dịch nitroglixerin một phần trăm trong rượu là thuốc chữa các bệnh tim.

Trong công nghiệp glixerin điclohiđrin được sử dụng để điều chế epiclohiđrin.

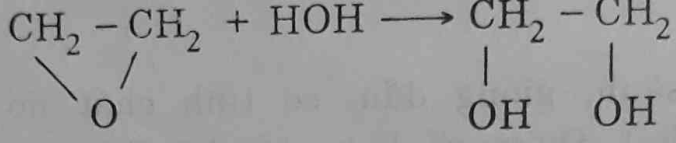
$$ClCH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2Cl \xrightarrow{\text{Dd rượu KOH}} ClCH_2 - \underset{\displaystyle O}{CH} - CH_2$$

Epiclohiđrin là chất lỏng, nhiệt độ sôi 115 - 117°C.

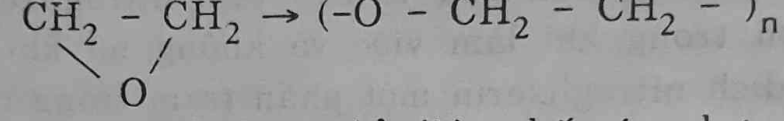
Nó là nguyên liệu để chế các nhựa epoxi. Các nhựa epoxi có giá trị thực tế to lớn. Tên gọi của chúng dựa theo nhóm epoxi $- \underset{\displaystyle O}{CH} - CH -$. Nhóm này có trong thành phần của glixerin epiclo hiđrin và của các hợp chất epoxi hữu cơ khác. Hợp chất epoxi đơn giản nhất là oxit etilen $\underset{\displaystyle O}{CH_2 - CH_2}$, trong công nghiệp nó được điều chế bằng cách oxi hóa trực tiếp etilen bằng oxi không khí, khi cho hỗn hợp chứa 3% etilen đi qua chất xúc tác bạc ở nhiệt độ 150 - 280°C và áp suất khoảng 50 *atm* :

$$CH_2 = CH_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow[150-280^\circ C,\ 59atm]{Ag} \underset{\displaystyle O}{CH_2 - CH_2}$$

Oxit etilen là chất khí, nhiệt độ sôi 10,8°C, chứa vòng ba cạnh không bền, dễ bị đứt. Vì vậy oxit etilen dễ bị trùng hợp và phản ứng với các chất khác. Do khả năng phản ứng của mình, oxi etilen và nguyên liệu quý để điều chế các polime và các chất quan trọng khác trong nền kinh tế quốc dân, ví dụ, etilenglicol. Etilenglicol được điều chế khi đun nóng oxit etilen với nước :

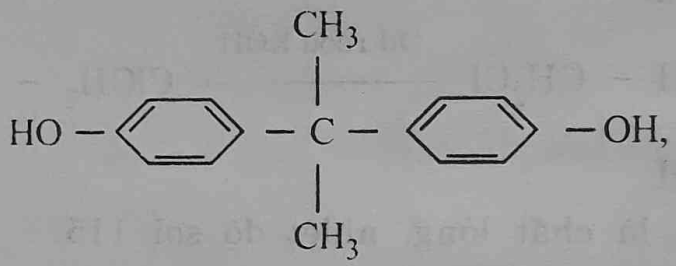


Khi trùng hợp oxit etilen thì điều chế được polioxietilen :



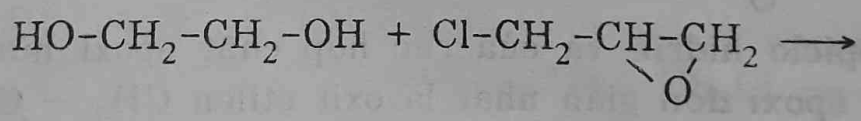
Epiclohiđrin được sử dụng để điều chế các nhựa epoxi.

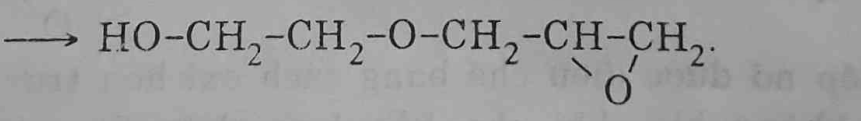
Muốn vậy epiclohiđrin được đun nóng với các rượu hai chức, ví dụ với etilenglicol ; 4, 4 -đioxiđiphenylpropan

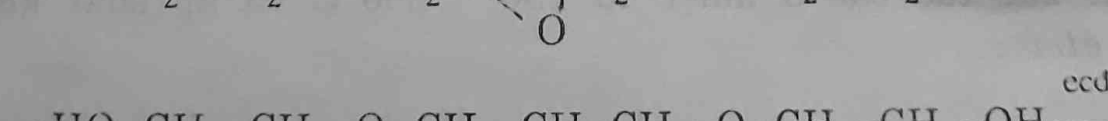


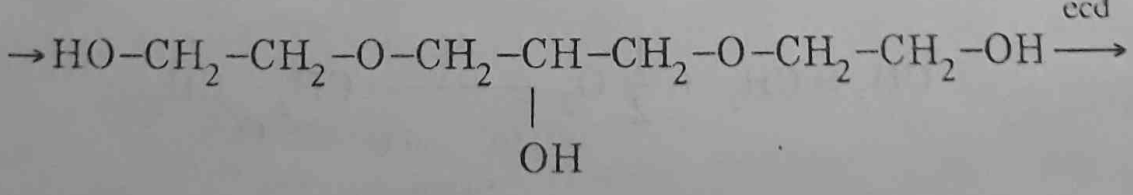
1,4 - butanđiol HO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH.

Khi đó các rượu hai chức phản ứng với nguyên tử clo, cũng như với nhóm epoxi của epiclohiđrin :









$$\longrightarrow HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-CH_2-$$

$$-CH_2-O-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\diagdown\ \diagup}{CH}}-CH_2 \text{ v.v.}$$

Người ta điều chế được các nhựa với khối lượng phân tử khoảng 2000. Đó là những chất lỏng nhớt và các chất nhựa rắn có nhiệt độ nóng chảy 40 - 90°C. Chúng được sử dụng làm các chất keo, để sản xuất các sản phẩm đúc và các chất dẻo dạng lớp (ví dụ các chất dẻo thủy tinh).

Khi sử dụng các nhựa epoxi, chúng được hóa cứng bằng các điamin, các axit cacboxylic và anhiđrit của các axit đicacboxylic. Sự hóa cứng được tiến hành nhờ những phản ứng với các nhóm epoxi và hiđroxyl có trong các nhựa epoxi. Sự hóa cứng xảy ra ngay ở nhiệt độ phòng, khi đun nóng thì nhanh hơn.

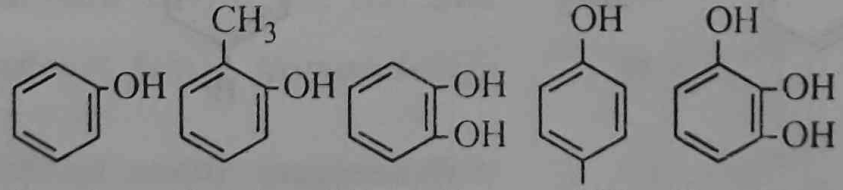
Hiện nay nhựa epoxi được sản xuất với các nhãn hiệu khác nhau, ví dụ эд-5, эд-6, эд-16, эд-20 là các chất lỏng nhớt mầu nâu tươi, эд-л, э-41 là các nhựa rắn có nhiệt độ nóng chảy 60 - 80°C v.v...

Các phenol

Là dẫn xuất của các hiđrocacbon thơm, trong phân tử của chúng có các nhóm hiđroxyt liên kết với vòng thơm.

Căn cứ theo số nhóm hiđroxyl trong vòng thơm, các phenol được chia thành phenol *một chức, hai chức, ba chức v.v.*

Đa số các phenol có tên gọi lịch sử :



Phenol *Cresol (metylphenol)* *Pirocatechin* *Hidrohinon* *Pirogalot*

Các phenol một chức là những chất tinh thể, có mùi đặc trưng. Chúng tan được trong các dung môi hữu cơ và có nhiều tính chất hóa học giống tính chất của rượu. Tính chất hóa học chung của các rượu và các phenol là tạo thành ete và este.

Có nhiều tính chất để phân biệt phenol với rượu (điều này được gây ra bởi ảnh hưởng tương hỗ của nhân thơm và nhóm hiđroxyl). Dưới ảnh hưởng của nhân thơm, nhóm hiđroxyl có được tính chất axit. Phenol là axit yếu hơn axit cacbonic.

Các phenol tạo thành *phenolat* không những khi tác dụng với kim loại kiềm, mà còn với hiđroxit của chúng :

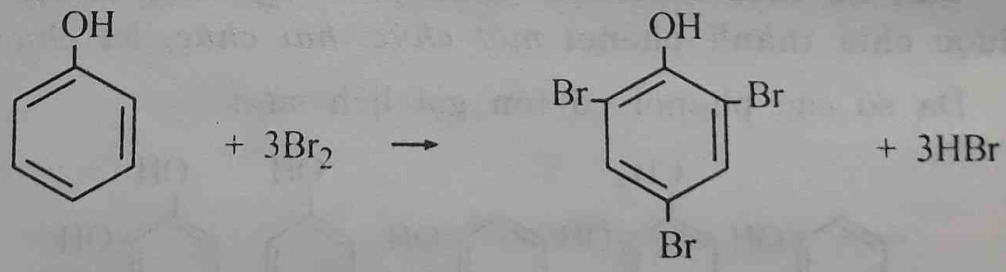
$$2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2.$$

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O.$$

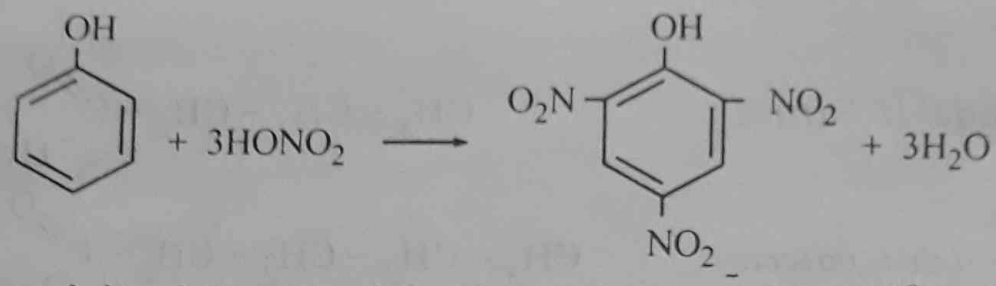
Các phenolat dễ bị phân hủy bởi axit vô cơ, kể cả axit cacbonic :

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Nhóm hiđroxyl cũng có ảnh hưởng đến nhân thơm. Nó là nhóm thế loại thứ nhất, vì vậy các hiđro ở vị trí *ortho* và *para* trong nhân thơm trở nên linh động hơn và dễ dàng được thay thế bởi các nguyên tử hoặc các nhóm khác. Ví dụ khi tác dụng với nước brom phenol tạo thành *tribromphenol* :



Phenol rất dễ phản ứng với axit nitric. Khi đó sẽ thu được *trinitrophenol*, hoặc *axit picric* :



Phenol là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 42°C và nhiệt độ sôi 182°C. Ít tan trong nước (6*g* trong 100*g* nước). Rất độc. Khi tác dụng lên da sẽ gây bỏng. Được sử dụng làm chất khử trùng, để sản xuất chất đẻo, dược phẩm, thuốc nổ, thuốc nhuộm v.v...

Trong công nghiệp phenol được điều chế từ nhựa than đá và bằng cách tổng hợp từ benzen.

Các dẫn xuất hiđroxyl của naptalen được gọi là cac*naptol*. Các naptol được sử dụng rộng rãi để sản xuất thuốc nhuộm.

§110. ANĐEHIT VÀ XETON

Anđehit và xeton là những hợp chất chứa *nhóm cacbonyl* C = O. Ở các anđehit nhóm cacbonyl liên kết với một nguyên tử hiđro và một gốc hiđrocacbon. Ở các xeton nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl liên kết với hai gốc hiđrocacbon.

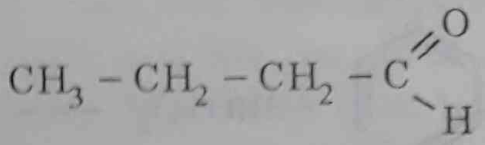
Công thức chung của các anđehit là $R-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$, của các xeton là $R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-R'$.

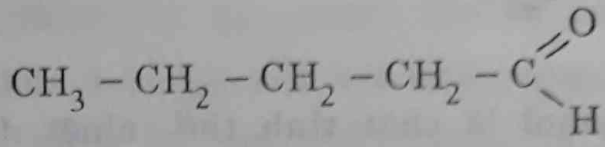
Tên gọi các anđehit xuất phát từ tên gọi các axit no mà chúng chuyển thành khi oxi hóa :

anđehit fomic (fomanđehit) $H-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$

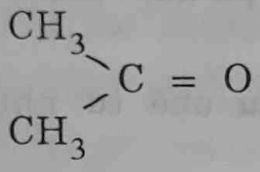
anđehit axetic (axetanđehit) $CH_3-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$

anđehit propionic $CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$

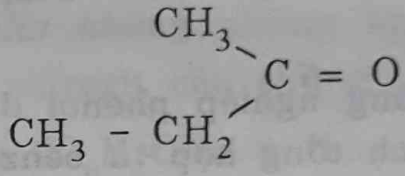
anđehit butiric 

anđehit valeric 

Tên gọi các xeton được tạo thành khi thêm đuôi *xeton* vào tên gọi của những gốc nối với nhóm cacbonyl :

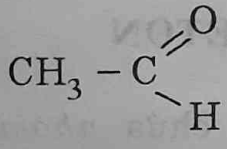


đimetylxeton (axeton)

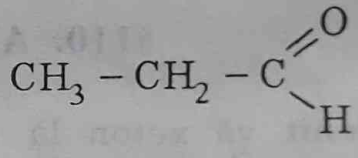


metyletylxeton

Theo danh pháp quốc tế, các anđehit có đuôi *al*, nghĩa là đuôi này được thêm vào hiđrocacbon tương ứng :



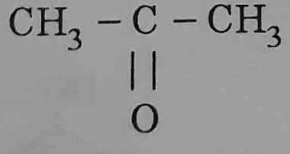
etanal



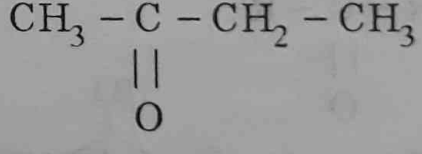
propanal

Theo danh pháp quốc tế, các xeton được gọi tên bằng cách thêm đuôi *on* vào tên gọi hiđrocacbon tương ứng.

Vị trí nhóm cacbonyl được chỉ bằng con số :



propanon-2



butanon- 2

Tính chất lí học của các anđehit và xeton

Chất đầu tiên thuộc dãy đồng đẳng của các anđehit (anđehit fomic) là chất khí ; các chất tiếp theo sau là chất lỏng ; các anđehit cao là chất rắn. Các anđehit thấp có mùi xốc, Xeton đơn giản nhất - axeton - là chất lỏng (nhiệt độ sôi 56°C). Các xeton cao là chất rắn. Các xeton có mùi dịu, một số trong chúng phảng phất mùi dễ chịu.

Các anđehit và xeton thấp tan tốt trong nước, khi tăng khối lượng phân tử của chúng thì độ tan trong nước giảm nhanh.

Tính chất hóa học của các anđehit và xeton

Các tính chất hóa học được gây ra bởi sự có mặt nhóm cacbonyl trong phân tử của chúng. Các phản ứng kết hợp khác nhau được đặc trưng đối với liên kết bội của nhóm cacbonyl :

Oxi mang điện âm gây ra sự phân cực nhóm cacbonyl :

$$\overset{\delta+}{>C} = \overset{\delta-}{O}.$$

Các chất kiểu HX, ở đây X = OR, CN, SO_3Na v.v. kết hợp vào liên kết bội của nhóm cacbonyl như thế nào để nguyên tử hiđro liên kết với oxi âm điện, còn phần còn lại của phân tử liên kết với cacbon. Phản ứng hiđro hóa các anđehit và xeton tiến hành ở nhiệt độ cao và khi có mặt chất xúc tác, ví dụ bột niken :

$$R-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix} + H_2 \xrightarrow{Ni} R-CH_2OH.$$

Các anđehit và xeton kết hợp với nhiều chất, ví dụ với axit xianhiđric, natri hiđrosunfit và các hợp chất khác :

$$R-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix} + HCN \longrightarrow R-C\begin{matrix}-OH\\-CN\\-H\end{matrix}$$

oxinitril

$$R-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix} + NaHSO_3 \longrightarrow R-C\begin{matrix}-OH\\-SO_3Na\\-H\end{matrix}$$

hợp chất hiđrosunfit

Các anđehit dễ bị oxi hóa, khi đó sẽ thu được các axit cacboxylic :

$$CH_3-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix} + O \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$$

Các anđehit có khả năng lấy oxi từ oxit của một số kim loại. Ví dụ, khi đun nóng với dung dịch bạc oxit Ag_2O trong amoniac

thì xảy ra sự oxi hóa anđehit thành axit cacboxylic và sự khử bạc oxit đến kim loại, bạc kim loại được tách ra trên thành bình dưới dạng gương bạc :

$$R-C\overset{O}{\underset{H}{}} + Ag_2O \longrightarrow R-C\overset{O}{\underset{OH}{}} + 2Ag$$

Phản ứng này được gọi là *phản ứng tráng gương bạc* và được sử dụng để phát hiện định tính nhóm anđehit.

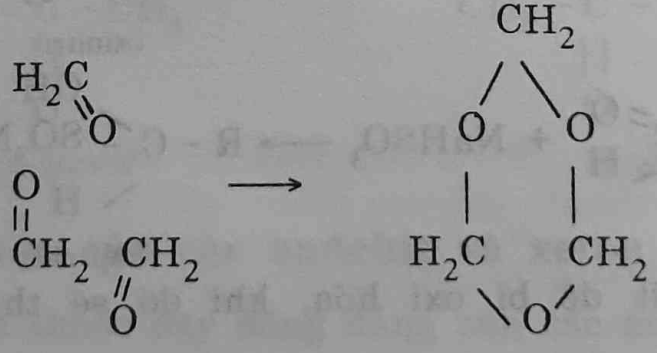
Các xeton không cho phản ứng tráng gương bạc. Chúng bị oxi hóa khó khăn hơn nhiều. Khi oxi hóa mạnh, thì phân tử xeton bị phá hủy và tạo thành hai axit :

$$CH_3-CO-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{Axit axetic}}{CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{}}} + \underset{\text{Axit fomic}}{H-C\overset{O}{\underset{OH}{}}}$$

Các anđehit có khả năng trùng hợp nhờ liên kết đôi của nhóm cacbonyl.

Tùy thuộc vào các điều kiện tiến hành phản ứng, sự trùng hợp fomanđehit có thể kèm theo sự tạo thành các sản phẩm vòng hoặc các polime thẳng.

Chẳng hạn, khi cho một lượng nhỏ axit sunfuric tác dụng lên dung dịch nước của fomanđehit thì tạo thành một chất tinh thể là trioximetylen :



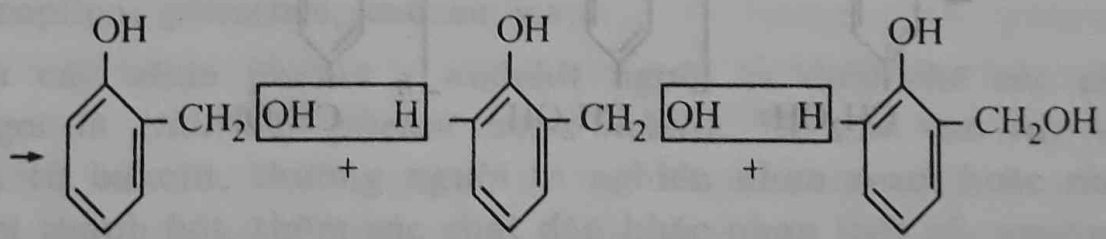
Polifomanđehit thẳng được điều chế khi trùng hợp fomanđehit có mặt chất xúc tác (bo triflorua)

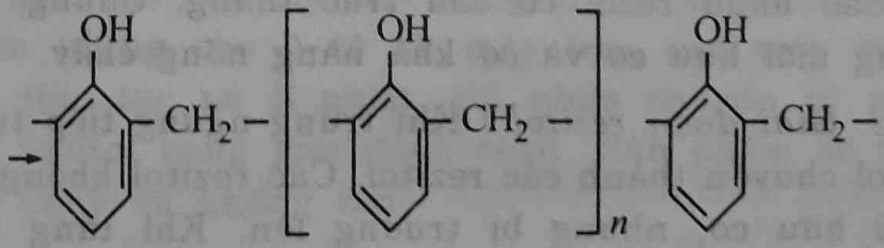
$$n\,H-C\overset{O}{\underset{H}{}} \xrightarrow{BF_3} CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-$$

Polifomanđehit cao phân tử có hệ số ma sát nhỏ đối với thép, vì vậy người ta dùng nó để chế tạo các bánh răng, truyền động bánh răng, ổ gối đỡ v.v... Nó còn được dùng để chế tạo các màng rất bền.

Phản ứng trùng ngưng là quá trình hình thành các hợp chất cao phân tử từ những hợp chất đơn phân tử chứa không ít hơn hai nhóm chức (-OH, - NH_2, $-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$ và các halogen). Khi đó thường tách ra những chất phụ (nước, amoniac, hiđroclorua, rượu v.v...)

Ví dụ về phản ứng trùng ngưng là phản ứng điều chế các nhựa phenol-anđehit. Các nhựa này được tạo thành khi đun nóng anđehit với phenol, có mặt axit hoặc kiềm làm chất xúc tác. Ví dụ, nếu đun nóng phenol lấy dư với fomalin (dung dịch fomanđehit 40% trong nước) khi có mặt các axit, thì tạo thành một thứ nhựa gọi là *novolac*. Novolac tan được trong rượu và có cấu trúc thẳng. Phản ứng diễn ra như sau :

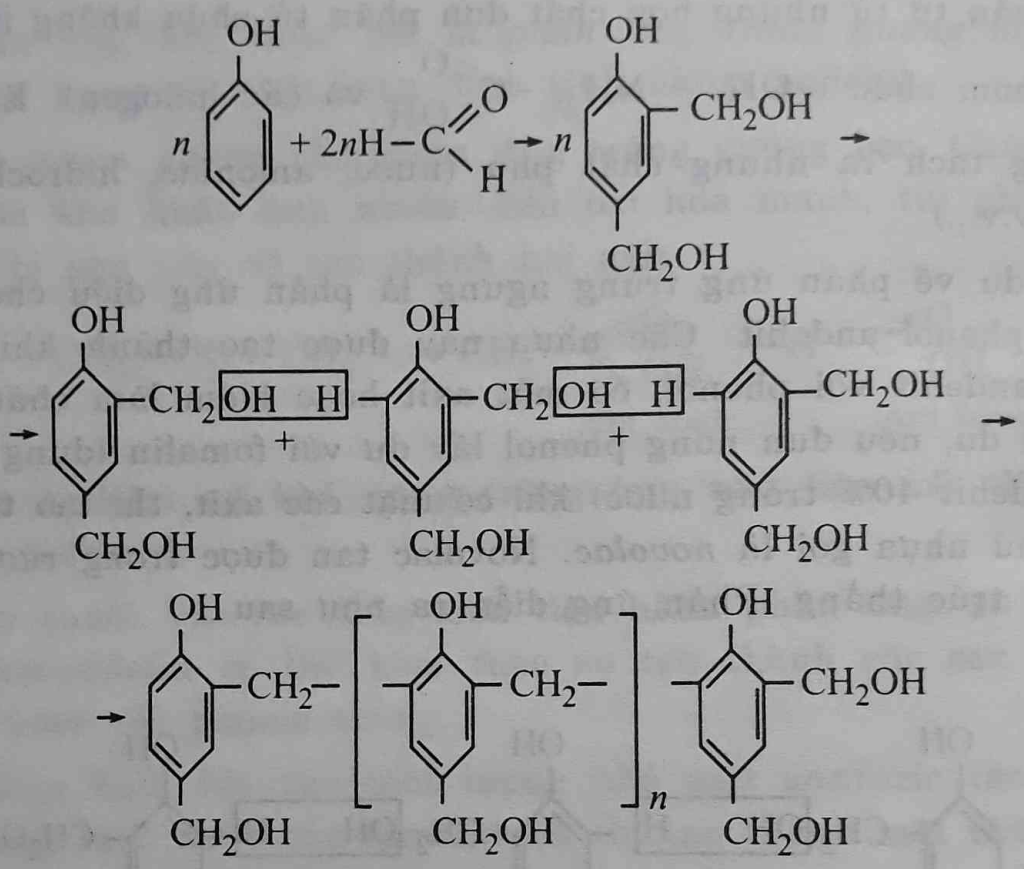




Các phenol và các anđehit khác có đặc tính tương tự. Các nhựa novolac tan được trong dung môi hữu cơ, nên được sử dụng để chế các sơn.

Khi có mặt kiềm và khi lấy dư fomanđehit, thì sự trùng ngưng xảy ra sâu xa hơn, khi đó người ta phân biệt ba giai đoạn của nó :

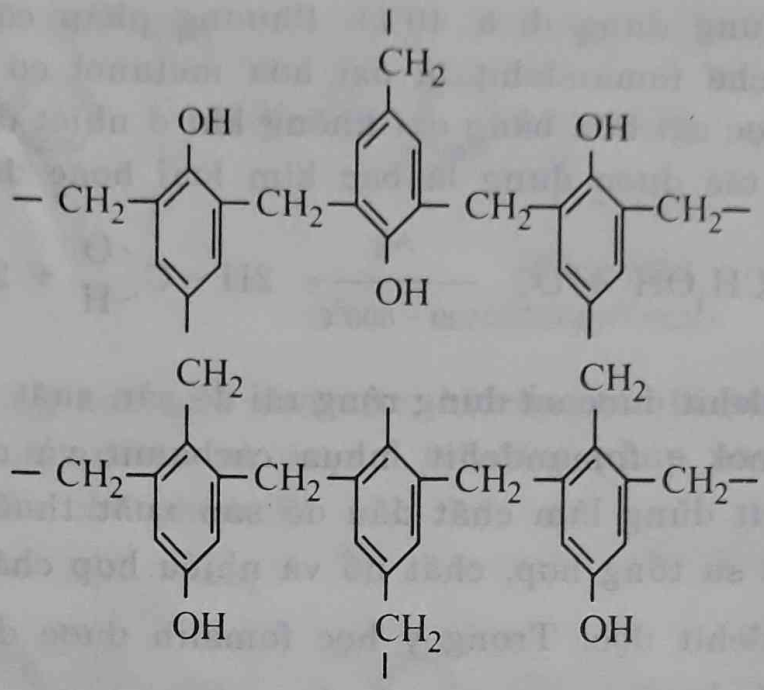
1. Giai đoạn rezol (nhựa rezol) :



Các nhựa rezol có cấu trúc thẳng. Chúng tan được trong dung môi hữu cơ và có khả năng nóng chảy.

2. Giai đoạn rezitol : Khi trùng ngưng tiếp tục, thì các nhựa rezol chuyển thành các rezitol. Các rezitol không tan trong dung môi hữu cơ, nhưng bị trương lên. Khi tăng nhiệt độ chúng không nóng chảy, nhưng bị mềm ra.

3. Giai đoạn rezit : Khi tiếp tục đun nóng, thì các rezitol chuyển sang các rezit. Đó là những sản phẩm không nóng chảy, không tan, với phân tử rất lớn, có cấu trúc không gian :



Các nhựa phenol – fomanđehit là các nhựa *cứng nóng*. Khác với các nhựa dẻo nóng, khi đun nóng thì các nhựa cứng nóng mất tính dẻo, chuyển sang trạng thái không nóng chảy và không tan. Ngược lại, các nhựa dẻo nóng khi làm lạnh sẽ trở lại trạng thái ban đầu. Thuộc về các nhựa dẻo nóng có : polietilen, polipropilen, polistirol, cao su v.v....

Từ các nhựa phenol – anđehit người ta điều chế các chất dẻo gọi là *chất dẻo phenol hoặc bakelit*. Để chế tạo các sản phẩm từ bakelit, thường người ta nghiền nhựa rezol hoặc nhựa rezitol thành bột, thêm các chất độn khác nhau (bột gỗ, amiăng), rồi điều chế cái gọi là bột ép. Bằng phương pháp ép nóng, từ bột ép người ta chế tạo các chi tiết dùng trong kĩ thuật điện và vô tuyến điện (dùng cho ô tô và máy bay, các máy điện thoại v.v..). Khi tiếp tục xử lí nhiệt, thì nhựa chuyển từ giai đoạn rezol hoặc rezitol sang giai đoạn rezit. Sản phẩm sẽ trở nên không nóng chảy và không tan.

Anđehit fomic (fomanđehit) $H-C\overset{O}{\underset{H}{}}$

Là chất khí không màu, có mùi xốc đặc biệt, tan tốt trong nước. Dung dịch nước của fomanđehit có tên gọi là fomalin

(thường dùng dung dịch 40%). Phương pháp công nghiệp chủ yếu điều chế fomanđehit là oxi hóa metanol có xúc tác. Rượu metilic được oxi hóa bằng oxi không khí ở nhiệt độ 500 - 600°C. Chất xúc tác được dùng là bạc kim loại hoặc đồng kim loại :

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[500-600^oC]{Ag} 2H-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 2H_2O$$

Fomanđehit được sử dụng rộng rãi để sản xuất polifomanđehit, nhựa phenol - fomanđehit, nhựa cacbamit và các nhựa khác. Fomanđehit dùng làm chất đầu để sản xuất thuốc nhuộm, dược phẩm, cao su tổng hợp, chất nổ và nhiều hợp chất hữu cơ khác.

Fomanđehit độc. Trong y học fomalin được dùng làm thuốc khử trùng.

Anđehit axetic $CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$

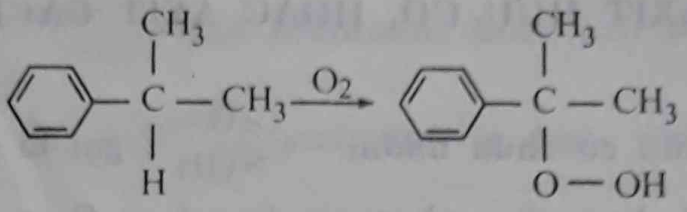
Là chất lỏng không màu, có mùi xốc. Nhiệt độ sôi 21°C, tan tốt trong nước.

Trong công nghiệp nó được điều chế theo phản ứng Cutrerôp bằng cách hiđrat hóa axetilen : cho hỗn hợp axetilen và hơi nước ở nhiệt độ 90 - 100°C đi qua thiết bị hiđrat hóa, ở đó có dung dịch thủy ngân sunfat trong axit sunfuric. Khi đó anđehit axetic sẽ được tạo thành (hiệu suất 95%). Anđehit axetic là hợp chất đầu quan trọng nhất để điều chế axit axetic, chất dẻo, kể cả chất dẻo phenol, dược phẩm v.v... Khi tác dụng với axit nó dễ bị trùng hợp.

Axeton (đimetylxeton) $CH_3-CO-CH_3$

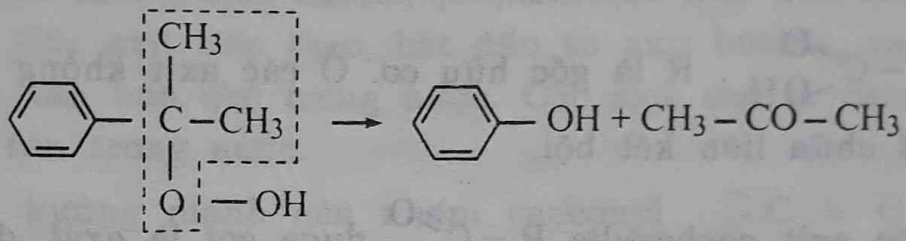
Là chất lỏng không màu, có mùi đặc trưng. Nhiệt độ sôi 56°C, tan tốt trong nước.

Phương pháp công nghiệp chủ yếu điều chế axeton là oxi hóa isopropylbenzen bằng oxi không khí và có xúc tác :

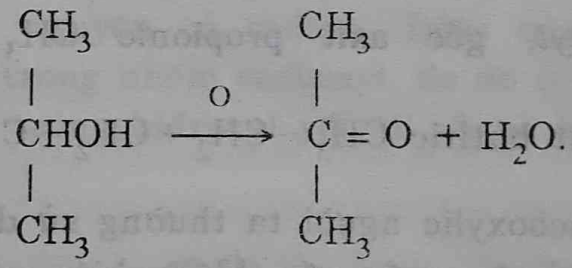


Hiđropeoxit isopropylbenzen

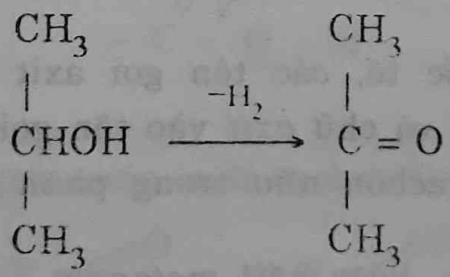
Dưới tác dụng của axit sunfuric, hiđropeoxit isopropylbenzen sẽ bị tách thành axeton và phenol (phương pháp này còn được sử dụng để điều chế phenol)



Có thể điều chế axeton bằng cách cho hỗn hợp hơi rượu isopropylic và không khí đi qua chất xúc tác bạc ở 450 - 500°C :



Khi đó có thể xảy ra cả quá trình loại hiđro :



Axeton được sử dụng làm dung môi trong công nghiệp (trong quá trình sản xuất sợi nhân tạo, thuốc súng không khói, phim ảnh, dược phẩm, sơn v.v.), cũng như làm nguyên liệu đầu trong tổng hợp hữu cơ.

§111. AXIT HỮU CƠ, HOẶC AXIT CACBOXYLIC

Các axit hữu cơ chứa nhóm $-C\overset{=O}{\underset{OH}{<}}$, gọi là *nhóm cacboxyl hoặc cacboxyl*, bao gồm nhóm cacbonyl = C = O và hiđroxyl -OH . Tên của nó là tổ hợp các tên của hai nhóm đó.

Các axit có thể là *no* và *không no*, và tùy thuộc vào số nhóm cacboxyl trong phân tử mà có các axit *một bậc, hai bậc, ba bậc v.v...*

Công thức chung của các axit no một bậc là :

$R-C\overset{=O}{\underset{OH}{<}}$, R là gốc hữu cơ. Ở các axit không no gốc hữu cơ có chứa liên kết bội.

Gốc axit cacboxylic $R-C\overset{=O}{<}$ được gọi là *axyl*, đặc biệt gốc axit fomic $H-C\overset{=O}{<}$ được gọi là *fomyl*, gốc axit axetic $CH_3-C\overset{=O}{<}$ *-axetyl*, gốc axit propionic $CH_3-CH_2-C\overset{=O}{<}$ - *propionyl*, gốc axit butiric $CH_3-CH_2-CH_2-C\overset{=O}{<}$ - *butiryl* v.v.

Đối với axit cacboxylic người ta thường sử dụng tên gọi lịch sử, tên gọi này chỉ rõ nguồn gốc thiên nhiên mà từ đó lần đầu tiên axit được tách ra.

Theo danh pháp quốc tế, các tên gọi axit được tạo thành bằng cách thêm đuôi *oic* và chữ *axit* vào tên gọi các hiđrocacbon có cùng số nguyên tử cacbon như trong phân tử axit. Ví dụ :

$H-C\overset{=O}{\underset{OH}{<}}$ *axit fomic*, hoặc *axit metanoic*

$CH_3-C\overset{=O}{\underset{OH}{<}}$ *axit axetic*, hoặc *axit etanoic*

$CH_3 - CH_2 - C(=O)-OH$ *axit propionic*, hoặc *axit propanoic*,

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C(=O)-OH$ *axit butiric*, hoặc *axit butanoic*,

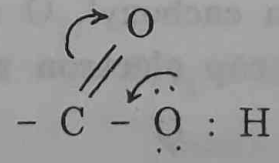
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C(=O)-OH$ *axit valeric*, hoặc *axit pentanoic*.

Tính chất của axit

Các chất đại diện đầu tiên thuộc dãy các axit đồng đẳng là chất lỏng. Các axit fomic, axetic, propionic có mùi xốc, tan tốt trong nước. Các axit tiếp theo, bắt đầu từ axit butiric, có mùi khó chịu và tan hạn chế trong nước. Các axit cao là các chất rắn, không tan trong nước.

Nhờ ảnh hưởng mạnh của nhóm cacbonyl $\geq C = O$ đến nhóm hiđroxyl -OH, nên khác với các rượu, các axit hữu cơ có tính axit rõ rệt.

Oxi của nhóm cacbonyl hút các electron và làm giảm mật độ electron của nguyên tử cacbon. Điều này gây ra sự dịch chuyển electron trong nhóm cacboxyl, do đó liên kết của nguyên tử hiđro với oxi trong hiđroxyl yếu đi và có khả năng tách ion hiđro ra :



Trong dung dịch nước, axit cacboxylic phân li thành các ion :

$$R - C(=O)-OH \rightleftharpoons R - C(=O)-O^- + H^+.$$

Khi tương tác với kim loại và với bazơ, chúng tạo thành muối :

$$2CH_3 - C(=O)-OH + Mg \longrightarrow (CH_3 - COO)_2 Mg + H_2\uparrow.$$

$$CH_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} + NaOH \longrightarrow CH_3 - COONa + H_2O.$$

Dung dịch nước của axit cacboxylic làm quỳ biến thành màu đỏ.

Axit hữu cơ đẩy được axit cacbonic khi tương tác với cacbonat :

$$CH_3\text{-}COOH + MgCO_3 \longrightarrow \left(CH_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown O\end{matrix}\right)_2 Mg + H_2O + CO_2.$$

Chúng tương tác với amoniac, tạo thành muối, ví dụ amoni axetat :

$$CH_3 - COOH + NH_3 \rightarrow CH_3 - COONH_4.$$

Tính chất axit của các cacboxylic sẽ mạnh lên khi trong gốc của chúng có mặt nhóm thế với hiệu ứng cảm ứng âm. Ví dụ khi cho clo tác dụng lên axit axetic, thì có thể thay thế liên tiếp tất cả ba nguyên tử hiđro bằng các nguyên tử clo :

$$CH_3 - COOH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{axit cloaxetic}}{ClCH_2 - COOH} + HCl,$$

$$ClCH_2 - COOH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{axit dicloaxetic}}{Cl_2CH - COOH} + HCl,$$

$$Cl_2CH - COOH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{axit tricloaxetic}}{Cl_3C - COOH} + HCl.$$

Khi đó tính chất axit tăng đột ngột : axit cloaxetic 80 lần, còn axit tricloaxetic 15000 lần mạnh hơn axit axetic. Lí do là các nhóm thế có hiệu ứng cảm ứng âm sẽ làm tăng sự chuyển dịch các electron trong nhóm cacboxyl. Ở axit cloaxetic có thể biểu diễn quá trình hút các cặp electron như sau :

$$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow \overset{\overset{O}{\|}}{C} \leftarrow O \leftarrow H.$$

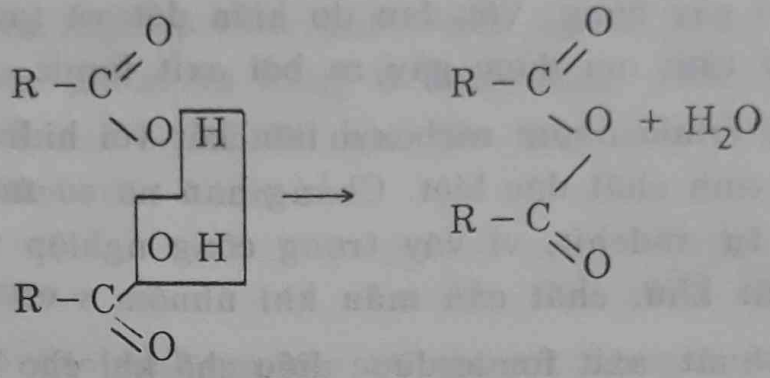
Sự dịch chuyển các electron σ được kí hiệu bằng các mũi tên thẳng.

Nhóm cacboxyl âm điện có ảnh hưởng lớn đến nguyên tử clo trong axit cloaxetic. Vì vậy nguyên tử clo này có khả năng phản ứng hơn so với clo trong dẫn xuất chứa clo của hiđrocacbon và dễ bị thế bởi nhóm amin hoặc nhóm hiđroxyl :

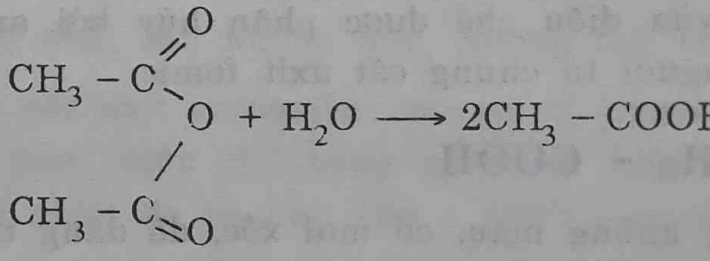
$ClCH_2 - COOH + NH_3 \rightarrow NH_2 - CH_2 - COOH + HCl\ (NH_4Cl)$,

$ClCH_2 - COOH + NaOH \rightarrow HO - CH_2 - COOH + NaCl$.

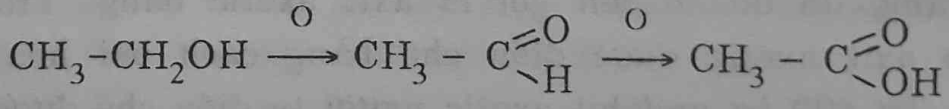
Điều này cũng được khảo sát ở các axit thế halogen khác. Axit cacboxylic tạo thành anhiđrit, khi tách nước từ hai phân tử axit :



Trên thực tế các anhiđrit được điều chế không phải bằng cách tách nước ra khỏi axit, mà bằng các phương pháp khác. Khi đun nóng, anhiđrit axit phản ứng với nước, tạo thành axit :

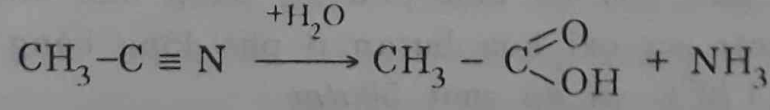


Các axit cacboxilic được điều chế bằng một số phương pháp. Một trong các phương pháp là oxi hóa rượu và anđehit :



Rượu etylic — Anđehit axetic — Axit axetic

Phương pháp chung để điều chế axit là thủy phân nitril của axit, sự thủy phân diễn ra khi đun nóng chúng với axit vô cơ loãng :



Các nitril của axit được tạo thành khi cho kali xianua hoặc natri xianua tác dụng với dẫn xuất halogen của hiđrocacbon no :

$$R - Br + KCN \rightarrow KBr + R - CN.$$

Axit fomic H - COOH

Là chất lỏng không màu, có mùi xốc. Nhiệt độ sôi 100,5°C. Trộn lẫn với nước theo mọi tỉ lệ. Đó là chất lỏng ăn da, khi rơi lên da thì gây bỏng. Vết đau do kiến đốt và tác dụng kích thích của cây tầm ma được gây ra bởi axit fomic.

Trong axit fomic nhóm cacboxyl liên kết với hiđro, do đó nó thể hiện các tính chất đặc biệt. Chẳng hạn nó có tác dụng khử mạnh tương tự anđehit, vì vậy trong công nghiệp nó được sử dụng làm chất khử, chất cắn mầu khi nhuộm v.v...

Trong kĩ thuật, axit fomic được điều chế khi cho cacbon oxit tương tác với kiềm natri nóng dưới áp suất 6 - 8*atm* :

$$CO + NaOH \rightarrow H - C(=O)ONa$$

Muối natri vừa điều chế được phân hủy bởi axit sunfuric loãng, sau đó người ta chưng cất axit fomic.

Axit axetic CH_3 - COOH

Là chất lỏng không màu, có mùi xốc, dễ dàng trộn lẫn với nước. Axit khan có nhiệt độ sôi 118,5°C và nhiệt độ nóng chảy 16,6°C. Khi làm lạnh nó hóa rắn dưới dạng các tinh thể giống như băng, do đó có tên gọi là axit axetic băng. Trong công nghiệp axit axetic được điều chế bằng cách oxi hóa anđehit axetic. Từ 800 *kg* anđehit axetic người ta điều chế được khoảng 1 *tấn* axit axetic :

$$CH \equiv CH + HOH \xrightarrow{Hg_2SO_4} CH_3 - C(=O)H \xrightarrow{O} CH_3 - C(=O)OH$$

Thời gian gần đây có một phương pháp mới điều chế axit axetic, dựa trên sự oxi hóa butan ở pha lỏng bằng oxi không khí ở 150 - 170°C và áp suất 50*atm* :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{2O_2} 2CH_3 - C(=O)OH$$

Phản ứng tiến hành phức tạp hơn so với sơ đồ. Ngoài axit axetic, còn tạo thành một số sản phẩm phụ.

Axit axetic dùng để điều chế chất dẻo, sợi nhân tạo, thuốc nhuộm, phim ảnh v.v... Các muối của axit axetic là chất cắn màu, dùng để cố định thuốc nhuộm trên sợi.

Trong công nghiệp thực phẩm axit axetic được dùng để bảo quản các sản phẩm và dùng ở dạng dấm. Dấm là dung dịch axit axetic 3 - 5%. Nhiều este của axit axetic được sử dụng trong việc sản xuất bánh kẹo.

Axit béo cao

Trong số các axit no cao có giá trị nhất là axit panmitic $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$, là axit stearic $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$. Chúng (cũng như axit oleic không no) có trong thành phần của các chất béo và được tạo thành khi các chất béo bị thủy phân. Đó là những chất rắn không mùi, không tan trong nước.

Hiện nay các axit cacboxylic cao với số nguyên tử cacbon từ 10 đến 20 được điều chế bằng cách oxi hóa parafin bởi oxi không khí ở nhiệt độ khoảng 120 - 150°C, áp suất 7 - 20*atm*, khi có mặt các muối coban, mangan hoặc crom làm chất xúc tác.

Muối của axit béo cao được gọi là *xà phòng*. Trong thành phần của xà phòng có thể có cation của các kim loại khác nhau. Xà phòng có thể tan hoặc không tan trong nước.

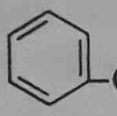
Thuộc về các xà phòng tan chỉ có muối của các kim loại kiềm. Các xà phòng mà trong thành phần của chúng có cation của các kim loại khác (magie, canxi, chì v.v...) đều không tan trong nước (điều này giải thích tính chất tẩy rửa kém của xà phòng trong nước cứng). Muối natri của axit béo cao là xà phòng rắn, muối kali là xà phòng lỏng (xà phòng y học). Thường xà phòng được điều chế bằng cách xà phòng hóa chất béo nhờ kiềm ăn da, trong dung dịch nước xà phòng bị thủy phân, vì vậy dung dịch có tính chất kiềm :

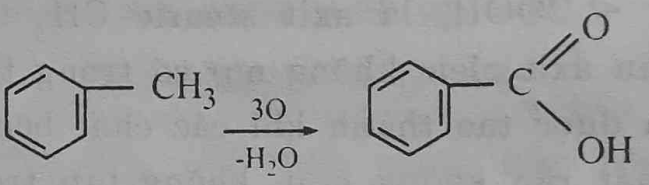
$$C_{17}H_{35} - COONa + HOH \rightleftharpoons C_{17}H_{35} - COOH + NaOH.$$

Hiện nay để sản xuất xà phòng người ta sử dụng các axit cacboxylic cao điều chế bằng cách oxi hóa parafin.

Axit thơm

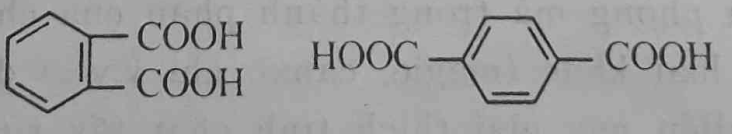
Là dẫn xuất của các hiđrocacbon thơm. Tương tự các axit béo, chúng có thể là các axit một bậc, hai bậc v.v...

Axit một bậc thuộc dãy benzen với nhóm cacboxyl liên kết với nhân  có tên gọi là axit *benzoic*. Nó được điều chế bằng cách dùng kali pemanganat oxi hóa toluen :



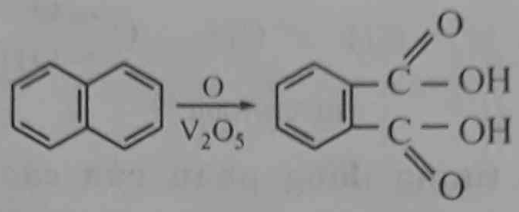
Axit benzoic là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 112°C, có tính chất khử trùng. Nó được sử dụng trong việc bảo quản thực phẩm, trong y học, trong tổng hợp hữu cơ nó được dùng để điều chế các chất hữu cơ khác nhau (thuốc nhuộm v.v...).

Trong số các điaxit thơm có giá trị thực tế là các axit phtalic - axit *orthophtalic* và *terephtalic* :

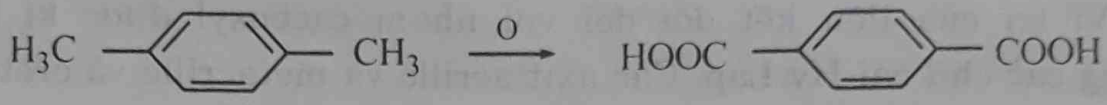


Axit ortho phtalic Axit terephtalic

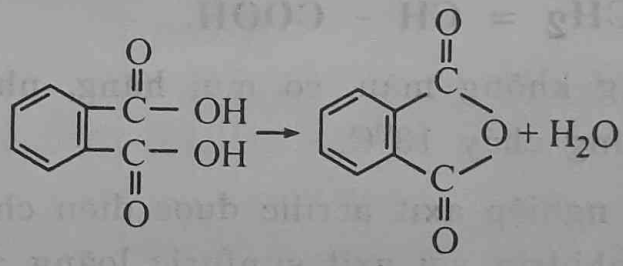
Axit orthophtalic được điều chế bằng cách oxi hóa naptalen bởi oxi không khí ở nhiệt độ khoảng 450°C, có mặt chất xúc tác V_2O_5 :



Axit terephtalic được điều chế bằng cách oxi hóa *p*-xilen :



Các axit phtalic đều là chất tinh thể không màu. Axit orthophtalic dễ tạo thành anhiđrit (anhiđrit phtalic) khi đun nóng :



Axit không no

Ở axit không no nhóm cacboxyl liên kết với gốc chứa liên kết không no. Axit đơn giản nhất chứa liên kết đôi là axit acrilic :

$$CH_2 = CH - C(=O)OH$$

Axit tiếp theo của dãy etilen tồn tại dưới dạng ba đồng phân cấu trúc :

$$\overset{\gamma}{C}H_2 = \overset{\beta}{C}H - \overset{\alpha}{C}H_2 - C(=O)OH$$

axit vinylaxetic

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - C(=O)OH$$

axit metacrilic

$$CH_3 - CH = CH - C\overset{=O}{\underset{-OH}{}}$$

axit crotonic

Như vậy, hiện tượng đồng phân của các axit không no phụ thuộc vào tính phân nhánh của mạch các nguyên tử cacbon và vào vị trí của liên kết đôi.

Vị trí của liên kết đôi đối với nhóm cacboxyl được kí hiệu bằng các chữ cái Hy Lạp. Các axit acrilic và metacrilic và crotonic là các axit không no α, β, còn axit vinylaxetic là axit không no β, γ.

Trong các số các axit không no, có giá trị nhất là các axit acrilic, metacrilic và oleic.

Axit acrilic $CH_2 = CH - COOH$.

Là chất lỏng không màu, có mùi hăng, nhiệt độ sôi 141°C và nhiệt độ nóng chảy 13°C.

Trong công nghiệp axit acrilic được điều chế bằng cách đun nóng etilenxianhiđrin với axit sunfuric loãng :

$$\underset{\text{etilenxianhiđrin}}{HO-CH_2-CH_2-C\equiv N} \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} \underset{\text{axit } \beta\text{-oxipropionic}}{HO-CH_2-CH_2-COOH} \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2=CH-COOH,$$

cũng như bằng phép tổng hợp oxo khi cho cacbon oxit và nước tác dụng lên axetilen, có mặt niken cacbonyl $Ni(CO)_4$:

$$CH \equiv CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2 = CH - COOH.$$

Axit acrilic dễ bị trùng hợp thành axit poliacrilic :

$$nCH_2 = CH - COOH \longrightarrow \left(-CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - \right)_n$$

Trong công nghiệp người ta ưu tiên điều chế các este của axit acrilic, các este này cũng dễ bị trùng hợp và được sử dụng để điều chế chất dẻo.

Nitril của axit acrilic (acrilonitril) có giá trị to lớn. Đó là chất lỏng có nhiệt độ sôi 78°C. Khi trùng hợp acrilonitril sẽ điều chế được poliacrilonitril, từ đó điều chế sợi *nitron*, hoặc *oclon*. Nitron giống như len.

$$n\underset{\text{acrilonitril}}{CH_2 = CH - CN} \rightarrow (-CH_2 - \underset{\underset{\underset{\text{poliacrilonitril}}{CN}}{|}}{CH} -)_n$$

Axit metacrilic $CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOH$

Là chất lỏng không màu, nhiệt độ sôi 161°C, nhiệt độ nóng chảy 15°C. Trong công nghiệp nó được điều chế từ axeton :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = O + HCN \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \xrightarrow{2H_2O}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOH$$

Các este của axit metacrilic có giá trị to lớn.

Khi trùng hợp este của rượu metylic với axit metacrilic (metylmetacrilat), thì điều chế được chất dẻo gọi là *plexiglac* hoặc *thủy tinh hữu cơ* :

$$n\underset{\text{metylmetacrilat}}{CH_2 = \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}} \longrightarrow \underset{\text{polimetylmetacrilat (plexiglac)}}{\left(-CH_2 - \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - \right)_n}$$

Trong kĩ thuật người ta sử dụng rộng rãi các chất dẻo trên cơ sở các chất đồng trùng hợp của metylmetacrilat và acrilonitril. Thủy tinh hữu cơ được lắp vào các cửa lò sáng, làm kính ôtô và từ nó chế tạo ra nhiều sản phẩm.

Axit oleic $CH_3 - (CH_2)_7 - CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH$

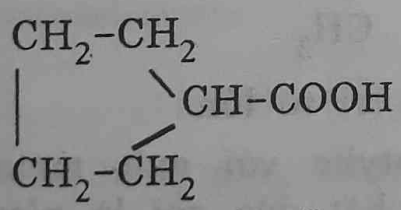
Là chất lỏng giống như dầu, nhiệt độ nóng chảy 14°C. Cùng với axit panmitic, axit stearic, nó đi vào thành phần của các chất béo. Nó có trong thành phần của các dầu hướng dương, dầu ôliu, dầu lanh và các dầu thảo mộc khác.

Khi hiđro hóa, nó chuyển thành axit stearic :

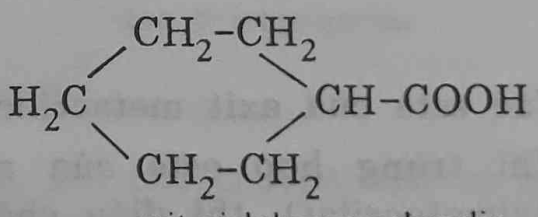
$$CH_3{-}(CH_2)_7 - CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH \xrightarrow[Ni,\ Pt]{H_2} CH_3 - (CH_2)_7{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2)_7{-}COOH.$$

Các axit naptenic

Là axit cacboxylic của các xicloparafin hoặc của các napten. Bền nhất là các axit xiclopentancacboxylic và xiclohexancacboxylic, cũng như các chất đồng đẳng của chúng. Chúng có trong dầu mỏ Bacu :



axit xiclopentancacboxylic



axit xiclohexancacboxylic

Khi làm sạch các sản phẩm dầu mỏ bằng kiềm, thì tạo thành muối natri của các axit naptenic. Các muối này có khả năng tẩy rửa. Sản phẩm kĩ thuật được biết dưới tên gọi là *xà phòng naptenic.*

Este của các axit cacboxylic $R{-}C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OR'\end{matrix}$, được điều chế khi cho axit cacboxylic tác dụng với rượu :

$$CH_3 - C(=O)-OH + CH_3 - CH_2OH \rightleftharpoons CH_3 - C(=O)-OCH_2 - CH_3 + H_2O.$$

Phản ứng điều chế este được gọi là *phản ứng este hóa*. Các ion hiđro làm tăng nhanh phản ứng este hóa, vì vậy nó được tiến hành khi có mặt một lượng nhỏ axit sunfuric hoặc axit clohiđric.

Khi đun nóng este với nước, thì xảy ra sự phân hủy este thành axit và rượu. Phản ứng này ngược với phản ứng este hóa và được gọi là phản ứng *xà phòng hóa,* hoặc phản ứng *thủy phân*. Phản ứng xà phòng hóa sẽ nhanh hơn khi có mặt ion hiđroxyl. Phản ứng xà phòng hóa các este tiến hành đặc biệt nhanh trong môi trường kiềm.

Phản ứng tạo thành các este là phản ứng thuận nghịch và cân bằng.

Các este có giá trị thực tế to lớn. Chúng được sử dụng trong công nghiệp để làm dung môi và là sản phẩm trung gian khi tổng hợp các chất hữu cơ. Chúng có trong thành phần của các tinh dầu khác nhau và của nhiều sản phẩm thiên nhiên.

Chất béo

Là este của axit cao và glixerin. Công thức chung của chất béo

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \end{array}$$

trong đó R là gốc hiđrocacbon của axit béo cao.

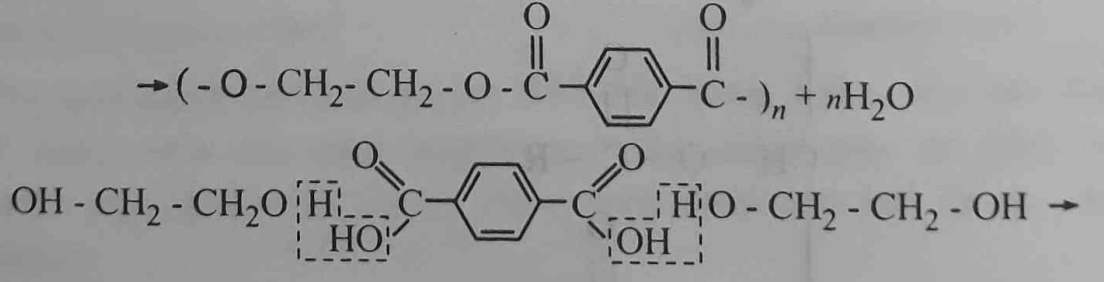
Trong số các axit no có trong thành phần của chất béo, quan trọng nhất là axit panmitic $C_{15}H_{31}COOH$ và axit stearic $C_{17}H_{35}COOH$, trong số các axit không no quan trọng nhất là axit oleic $C_{17}H_{33}COOH$. Phân tử của axit béo cao có trong thành phần của chất béo thiên nhiên luôn luôn chứa số chẵn các nguyên tử cacbon.

Chất béo không tan trong nước, nhưng tan tốt trong ete và xăng. Chất béo chứa axit no là chất rắn, còn chất béo chứa axit không no là chất lỏng. Những chất béo thực phẩm quý nhất (mỡ, mỡ bò) đều là chất rắn. Các mỡ rắn cũng cần cho việc điều chế xà phòng chất lượng cao. Mỡ thực vật là chất lỏng, nó không thuận lợi cho việc điều chế xà phòng.

Hiện nay chất béo lỏng được chuyển thành chất béo rắn bằng cách *hiđro hóa*. Sự hiđro hóa được tiến hành ở nhiệt độ 175 - 190°C với áp suất dư của hiđro không lớn, và khi có mặt niken làm chất xúc tác. Chất béo đã hiđro hóa được sử dụng để điều chế macgarin và xà phòng.

Các chất béo không no (dầu hướng dương, dầu lanh và các dầu lỏng khác) được sử dụng để sản xuất dầu sơn, sơn dầu v.v...

Gần đây các este cao phân tử được sử dụng rộng rãi trong nền kinh tế quốc dân. Chúng được điều chế bằng cách đa tụ các axit nhiều bậc với các rượu đa chức. Ví dụ khi trùng ngưng axit terephtalic với etilenglicol thì tạo thành một este cao phân tử gọi là *polietilen terephtalat* :



Polietilenterephtalat được sử dụng để sản xuất *sợi lapxan*. Đây là loại sợi bền chắc, đàn hồi và bền đối với tác dụng của

khí quyển. Sợi lapxan được thêm vào len để sản xuất hàng dệt và hàng dệt kim.

Polietilenterephtalat còn được sử dụng để chế tạo các màng bền, dây cáp, băng chuyền, cánh quạt v.v...

Khi đun nóng anhiđrit của axit orthophtalic với các rượu đa chức sẽ điều chế được các nhựa ankyl. Một số nhựa ankyl có tên gọi lịch sử, dựa vào đó có thể biết được các nhựa này được điều chế từ nguyên liệu ban đầu nào. Ví dụ nhựa ankyl điều chế trên cơ sở anhiđrit phtalic và glixerin được gọi là nhựa gliphtalic, còn từ anhiđrit phtalic và pentaeritrit $C(CH_2OH)_4$ được gọi là nhựa pentalic. Các nhựa ankyl được sử dụng trong công nghiệp sơn.

CHƯƠNG XIX

HIĐRAT CACBON

§112. MONOSACCARIT, ĐISACCARIT VÀ POLISACCARIT

Hiđrat cacbon gồm cacbon, hiđro và oxi, đồng thời hiđro và oxi có cùng tỉ lệ như trong nước. Công thức chung của hiđrat cacbon là $C_n(H_2O)_m$. Chúng hình như gồm cacbon và nước, nên mới có tên gọi là *hiđrat cacbon*. Nhưng người ta đã biết được những hiđrat cacbon mà tỉ lệ nói trên không được tuân theo. Người ta còn biết được những hợp chất hữu cơ mà thành phần có thể được biểu diễn bằng công thức nêu trên, nhưng lại không thuộc loại hiđrat cacbon (axit axetic $C_2H_4O_2$, fomanđehit CH_2O).

Các hiđrat cacbon được chia ra làm ba nhóm : *1) monosaccarit*, hoặc *monozơ* (glucozơ, fructozơ) ; *2) disaccarit*, hoặc *diozơ*, khi

thủy phân chúng cho hai phân tử monosaccarit (saccarozơ, hoặc đường mía khi bị thủy phân thì tạo thành glucozơ và fructozơ) :

$$\underset{\text{saccarozơ}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{glucozơ}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructozơ}}{C_6H_{12}O_6} ;$$

3) Polisaccarit hoặc *poliozơ*, là các chất cao phân tử, tan trong nước và khi bị thủy phân hoàn toàn thì phân hủy thành *n* phân tử monosaccarit. Ví dụ *tinh bột* và *xenlulozơ* thủy phân theo sơ đồ :

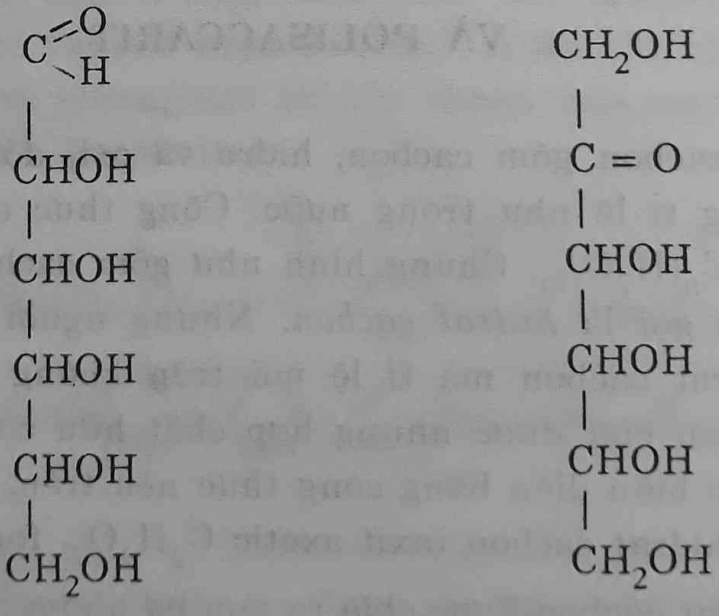
$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$$

Các monosaccarit thuộc về các rượu-anđehit và rượu-xeton. Monosaccarit chứa nhóm anđehit được gọi là *aldozơ*, còn monosaccarit chứa nhóm xeton được gọi là *xetozơ*.

Tùy thuộc vào số nguyên tử oxi trong phân tử, người ta phân biệt các *biozơ*, *triozơ*, *pentozơ*, *hexozơ*, *heptozơ v.v...*

Các hiđrat cacbon có với lượng lớn trong cơ thể động vật và thực vật. Phổ biến chủ yếu trong thiên nhiên là các pentozơ và hexozơ.

Glucozơ và fructozơ thuộc về các hexozơ. Glucozơ là rượu anđehit, fructozơ là rượu xeton. Dựa trên việc nghiên cứu các tính chất hóa học của chúng, nhà hóa học Đức E. Fise đã đưa ra các công thức sau đây :



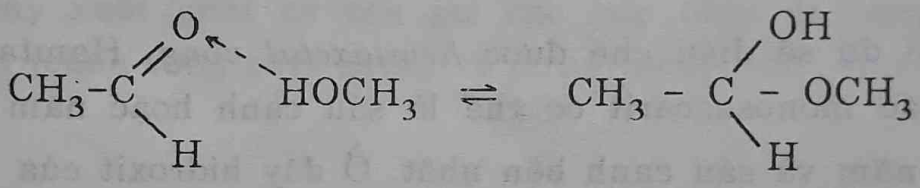
Glucozơ

Fructozơ

Về sau người ta thấy rằng các công thức trên không phản ánh đầy đủ cấu trúc của glucozơ và fructozơ. Một số phản ứng hóa học của các monsaccarit không phù hợp với các công thức đó. Chẳng hạn, các monosaccarit không phản ứng với natri hiđrosunfit ; trong phổ hồng ngoại của các monosaccarit không có các dải hấp thụ đặc trưng đối với anđehit và xeton.

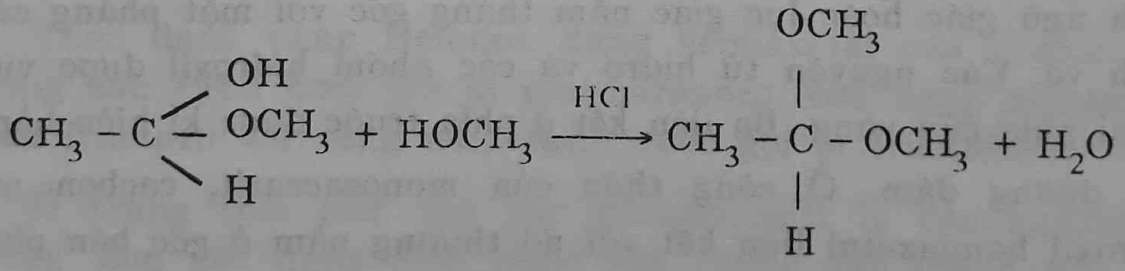
Các este dễ dàng được tạo thành nhờ một trong các nhóm hiđroxil, các este này phổ biến trong thế giới hữu sinh và có tên gọi là *glucozit*.

Người ta biết rằng anđehit và xeton phản ứng với rượu, tạo thành những hợp chất gọi là *hemiaxetal* :



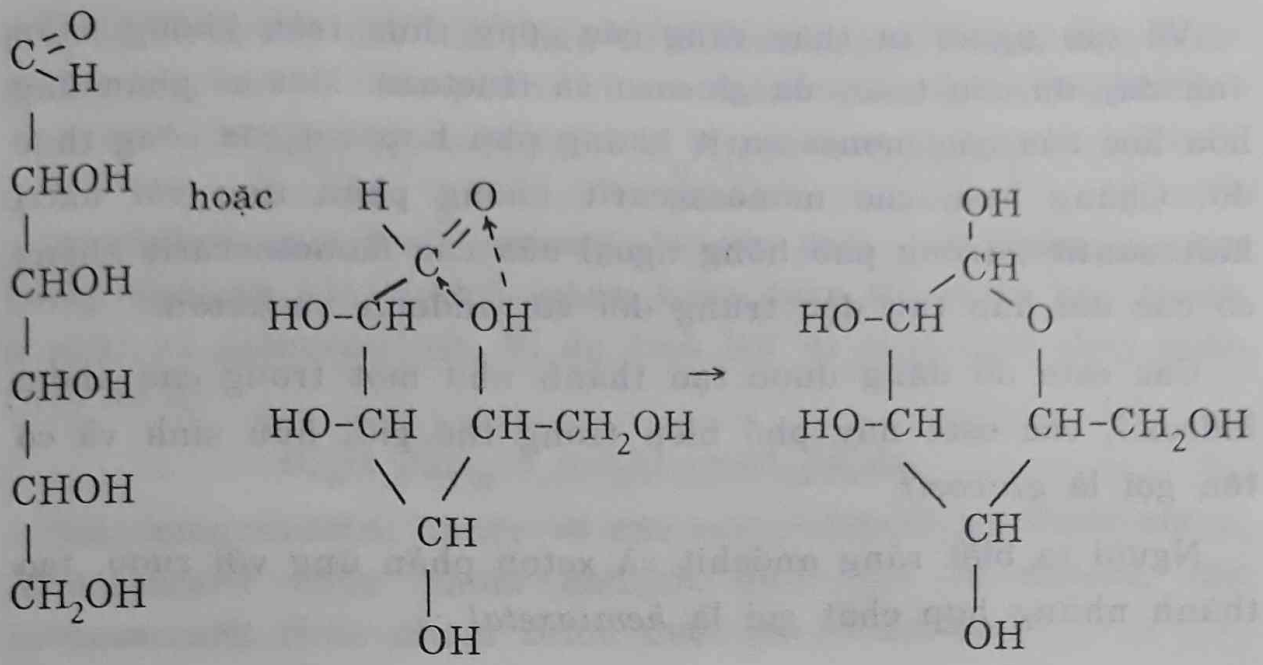
metylaxetal của anđehit axetic

Trong các hemiaxetal hiđroxil được gọi là hiđroxil hemiaxetal và nó có những tính chất khác so với hiđroxil của rượu. Nó dễ phản ứng với rượu khi có mặt chất xúc tác, ví dụ axit, và cho các axetal :



đimetylaxetal của anđehit axetic

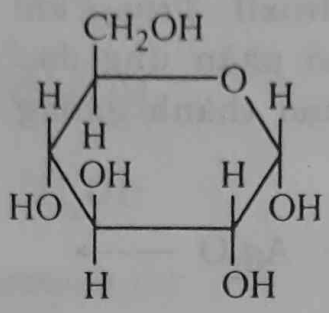
Một cách tương tự, ở bên trong phân tử có thể xảy ra tương tác của nhóm rượu với nhóm anđehit hoặc xeton :



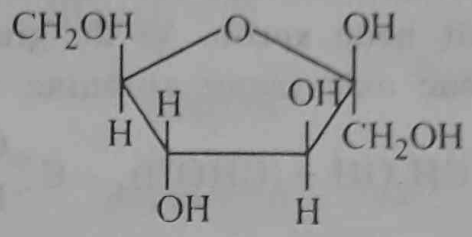
glucozơ

Khi đó sẽ điều chế được *hemiaxetal vòng*. Hamtaxetal vòng của các monosaccarit có thể là sáu cạnh hoặc năm cạnh. Các vòng năm và sáu cạnh bền nhất. Ở đây hiđroxit của hemiaxetal được gọi là hiđroxil *glucozit*. Nhờ hiđroxit này mà tạo thành các glucozit.

Nhà bác học Anh V. N. Heiorxơ đưa ra *công thức phối cảnh* để biểu diễn các monosaccarit hemiaxetal vòng. Ở các công thức này vòng hemiaxetal được biểu diễn dưới dạng hình chiếu của hình ngũ giác hoặc lục giác nằm thẳng góc với mặt phẳng của hình vẽ. Các nguyên tử hiđro và các nhóm hiđroxil được viết ở hai phía của vòng. Ba liên kết ở phía trước được kí hiệu bằng các đường đậm. Ở công thức của monosaccarit, cacbon mà hiđroxil hemiaxetal liên kết với nó thường nằm ở góc bên phải nhìn từ phía ngoài quan sát, nguyên tử oxi trong vòng nằm sau mặt phẳng của hình vẽ. Ở công thức của các đisaccarit và polisaccarit sự phân bố các nguyên tử này có thể khác. Ở các công thức phối cảnh Heiorxơ thường không viết các nguyên tử cacbon trong vòng :

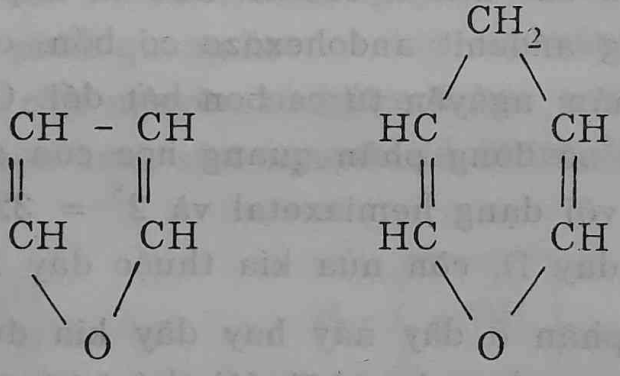


glucozơ



fructozơ

V. N. Heiorxơ còn đưa ra danh pháp mới của các hiđratcacbon. Ông gọi các dạng hemiaxetal của các monosaccarit có vòng sáu cạnh là các dạng piranozơ hoặc các piranozơ, còn các dạng chứa vòng năm cạnh là các dạng furanozơ hoặc các furanozơ. Các tên gọi này xuất phát từ tên gọi các hợp chất dị vòng chứa oxi : furan (chứa vòng năm cạnh) và piran (chứa vòng sáu cạnh) :



furan

piran

Theo danh pháp Heiorxơ, dạng hemiaxetal của glucozơ với vòng sáu cạnh được gọi là glucopiranozơ, còn dạng hemiaxetal của fructozơ với vòng năm cạnh được gọi là fructofuranozơ.

Ở trạng thái tinh thể các monosaccarit là các hemiaxetal vòng, còn các dung dịch nước của chúng tạo thành hỗn hợp cân bằng của các dạng hemiaxetal và anđehit hoặc xeton của monosaccarit. Giống như các rượu, các monosaccarit tạo thành các este và ete : với kim loại chúng cho ancolat (saccarat).

Nếu tạo thành este của monosaccarit thì cần năm phân tử axit hữu cơ. Chẳng hạn, este axetic của glucozơ và fructozơ có

thành phần C_6H_7O $(OCO - CH_3)_5$. Do đó, glucozơ và fructozơ mỗi chất đều chứa năm nhóm hiđroxil. Trong khi đó dung dịch nước của monosaccarit cho một số phản ứng đặc trưng đối với anđehit hoặc xeton. Ví dụ gluco tạo thành *gương bạc* với dung dịch bạc oxit trong amôniac :

$$\underset{\text{glucozơ}}{CH_2OH - (CHOH)_4 - C\overset{O}{\underset{H}{}}} + Ag_2O \longrightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{axit gluconic}}{CH_2OH - (CHOH)_4 - COOH} + 2Ag.$$

Khi khử glucozơ và fructozơ thì điều chế được rượu sáu chức - *xocbitol* :

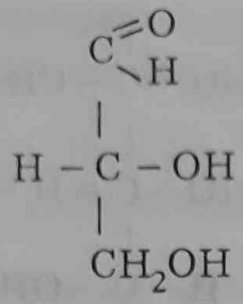
$$CH_2OH - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CH_2OH.$$

Hiện tượng đồng phân quang học khá phổ biến đối với các hiđrat cacbon. Tất cả các hiđrat cacbon đều là hợp chất hoạt quang. Ví dụ, ở dạng anđehit anđohexozơ có bốn, còn ở dạng hemiaxetal vòng có năm nguyên tử cacbon bất đối. Có nghĩa là đối với dạng anđehit số đồng phân quang học của anđohexozơ là $2^4 = 16$, còn đối với dạng hemiaxetal và $2^5 = 32$. Một nửa số đồng phân thuộc dãy D, còn nửa kia thuộc dãy L.

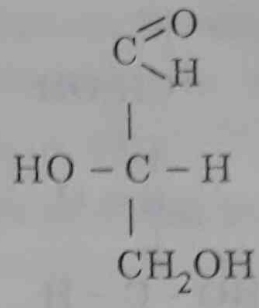
Sự có mặt đồng phân ở dãy này hay dãy kia được gây ra bởi cấu trúc của nguyên tử cacbon bất đối thứ tư (nếu xét dạng anđehit) cách nhóm anđehit xa nhất.

Mỗi đồng phân có dạng đối quang của mình, những đồng phân khác đối với nó là những đồng phân không đối quang.

Người ta lấy glixeranđehit làm mẫu chuẩn để xác định xem chất đồng phân thuộc dãy quay phải hay dãy quay trái, anđehit này có một nguyên tử cacbon bất đối và vì vậy có hai đồng phân quang học. Người ta quy ước viết cấu hình của nguyên tử cacbon bất đối cho đồng phân (D) quay phải của glixeranđehit, ở cấu hình này nguyên tử hiđro được viết ở bên trái, còn nhóm hiđroxyl ở bên phải, đối với đồng phân (L) quay trái thì ngược lại :



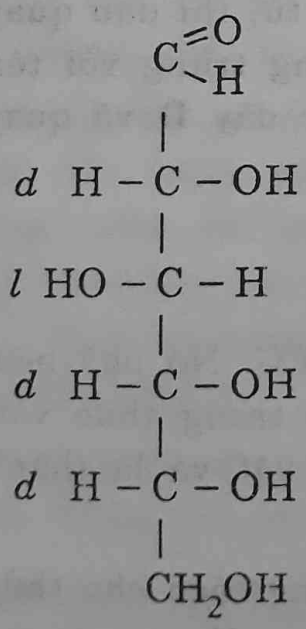
glixerandehit D (+)



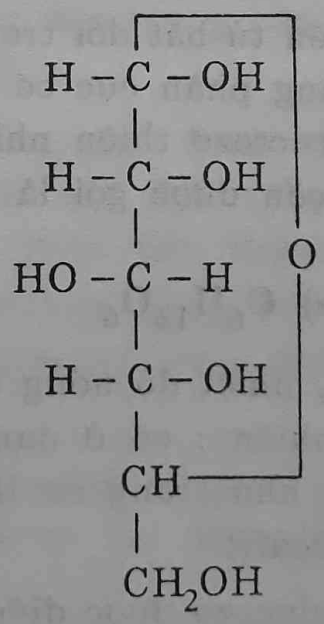
glixerandehit L (−)

Xuất phát từ glixerandehit nhà hóa học Đức E. Fise đã tổng hợp được tất cả 16 andohexozơ. Thoạt đầu ông tổng hợp được tetrozơ, sau đó pentozơ và cuối cùng là hexozơ, các hợp chất này đều giống các hợp chất thiên nhiên. Là chất đồng phân của andohexozơ, glucozơ có cấu hình *d, d, l, d.*

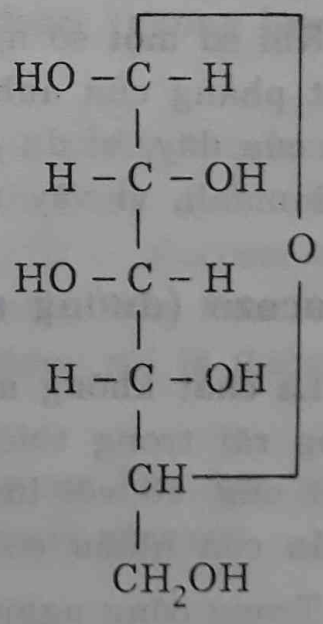
Sự biến đổi dạng anđehit của glucozơ sang dạng hemiaxetal vòng đi đôi với sự xuất hiện nguyên tử cacbon bất đối thứ năm và hai đồng phân quang học : α (hiđroxyl của hemiaxetal (glucozit) ở bên phải, còn nguyên tử hiđro ở bên trái) và β (hiđroxyl của glucozit ở bên trái, còn nguyên tử hiđro ở bên phải) :



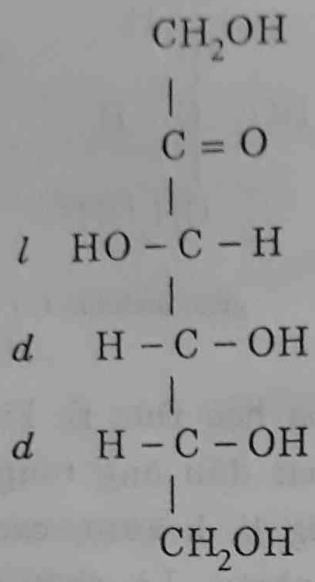
glucozơ D(+)



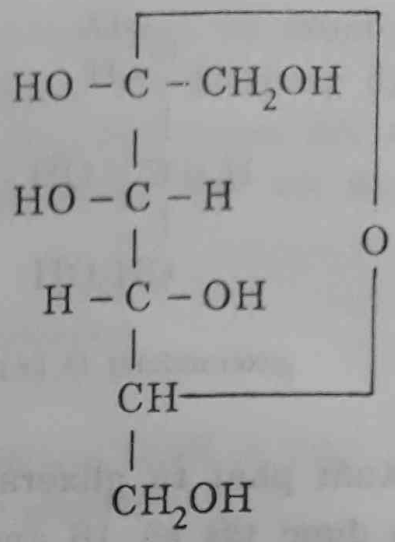
glucozơ D (+)



glucozơ β, D(+)



fructozơ, D(−)



fructozơ β, D(−)

Trong các công thức Heiorxơ (nếu oxi của vòng nằm sau mặt phẳng của hình vẽ), ở cấu hình quay phải (và α) của nguyên tử cacbon bất đối nhóm hiđroxyl nằm ở phía dưới, còn ở cấu hình quay trái (và β) nhóm hiđroxyl nằm ở phía trên.

Ở đây các dấu "+" và "−" kí hiệu sự lệch mặt phẳng dao động của ánh sáng phân cực của các phân tử sang phải hoặc sang trái.

Khi có một số nguyên tử bất đối trong phân tử, thì dấu quay mặt phẳng của ánh sáng phân cực có thể không trùng với tên gọi của dãy, ví dụ β-fructozơ thiên nhiên thuộc dãy **D** và quay trái mạnh, vì vậy nó còn được gọi là *levulozơ*.

Glucozơ (đường nho) $C_6H_{12}O_6$

Là chất không mầu, nhiệt độ nóng chảy 146°C. Nó phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên : có ở dạng tự do trong thực vật, mật ong, có với lượng nhỏ trong cơ thể động vật và là thành phần của nhiều polisaccarit.

Trong công nghiệp glucozơ được điều chế bằng cách cho thủy phân tinh bột dưới tác dụng của các axit vô cơ. Người ta còn đưa ra phương pháp điều chế glucozơ từ gỗ.

Glucozơ là chất dinh dưỡng quý. Khi nó bị oxi hóa trong cơ thể, thì thoát ra năng lượng cần thiết cho hoạt động sống :

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O.$$

Glucozơ được sử dụng trong y học, để làm chất khử khi nhuộm.

Fructozơ (đường quả) $C_6H_{12}O_6$

Là chất rắn, nhiệt độ nóng chảy 102 - 104°C. Cùng với glucozơ nó có trong một số quả và trong mật ong. Nó là thành phần của nhiều polisaccarit. Fructozơ ngọt hơn nhiều so với glucozơ và saccarozơ. Vị ngọt đậm của mật ong là do trong nó có mặt fructozơ.

Fructozơ được điều chế bằng cách thủy phân polisaccarit *inulin*, chất này có với lượng lớn trong củ thược dược, cây cúc vu, củ diếp xoăn.

Saccarozơ (đường củ cải, hoặc đường mía) $C_{12}H_{22}O_{11}$

Là chất tinh thể không mầu, nhiệt độ nóng chảy 160°C, tan tốt trong nước. Nó có với lượng lớn trong củ cải đường và trong thân cây mía, cũng như trong nhiều loại rau, củ. Saccarozơ không cho những phản ứng đặc trưng của anđehit (gương bạc), và không phải là chất khử.

Saccarozơ quay mặt phẳng giao động của tia phân cực sang phải. Khi thủy phân, ví dụ khi đun nóng với dung dịch axit trong nước, thì saccarozơ phân hủy thành α, D - glucozơ và β, D-fructozơ. Vì β, D-fructozơ quay trái mạnh, nên toàn bộ dung dịch sẽ quay trái. Saccarozơ thủy phân được gọi là đường nghịch chuyển.

Trong saccarozơ α, D-glucozơ và β, D-fructozơ liên kết với nhau bằng cầu nối oxi nhờ cả hai nhóm hiđroxyl glucozit.

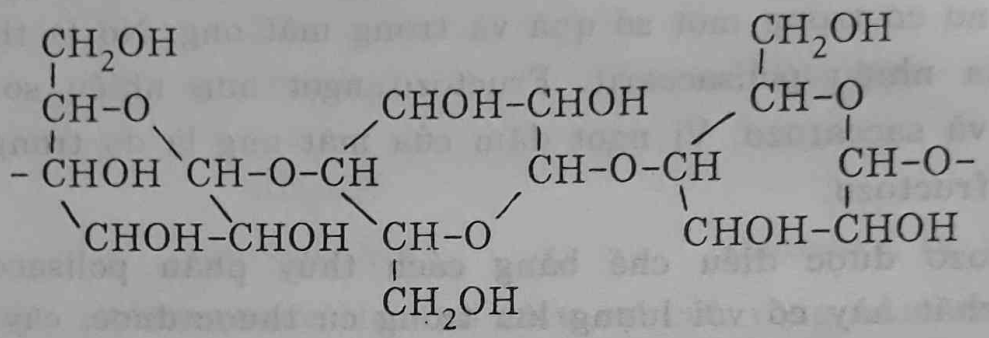
Tinh bột $(C_6H_{10}O_5)_n$

Là chất bột trắng vô định hình, không tan trong nước. Trong nước nóng nó bị trương lên và tạo thành dung dịch keo.

Tinh bột được tạo thành trong các lá xanh do sự *quang hợp*, dưới tác dụng của năng lượng mặt trời. Có thể biểu diễn phản ứng quang hợp dưới dạng chung như sau :

$$6nCO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2.$$

Các phân tử tinh bột gồm các gốc glucozơ nối với nhau thành mạch dài. Khối lượng phân tử của tinh bột đạt đến 100000. Dưới đây là một phần mạch phân tử tinh bột :



Tinh bột tích tụ trong các củ và những phần khác của cây. Người ta lấy nó từ củ khoai tây và từ hạt (ngô, lúa mì) bằng cách phá các tế bào rồi rửa xối bằng nước. Khi thủy phân tinh bột bằng cách đun nóng nó với các axit loãng, thì glucozơ sẽ được tạo thành. Tác dụng của iot là phản ứng đặc trưng đối với tinh bột. Khi đó mầu xanh sẽ xuất hiện.

Tinh bột là hiđrat cacbon chủ yếu trong khẩu phần của người (bánh mì, khoai tây, gạo v.v...). Nó được sử dụng trong kĩ thuật, y học. Rượu được tạo thành từ tinh bột do sự lên men.

Xenlulozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$

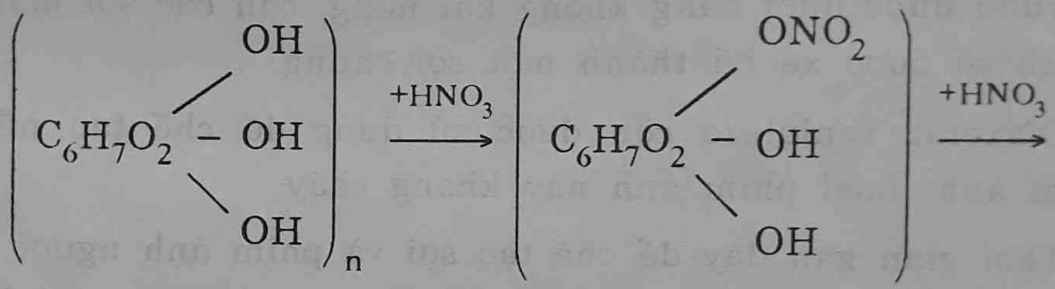
Là phần chủ yếu của vỏ tế bào thực vật. Trong thành phần của gỗ có từ 50 đến 70%, của bông có đến 90% xenlulozơ. Xenlulozơ là những mạch rất dài các gốc glucozơ (công thức tương tự công thức của tinh bột).

Xenlulozơ không tan trong nước và trong các dung môi hữu cơ thông thường, nhưng tan trong dung dịch amoniac của đồng hiđroxit - *chất phản ứng Sơvayze*. Xenlulozơ kết tủa từ dung dịch này khi thêm axit.

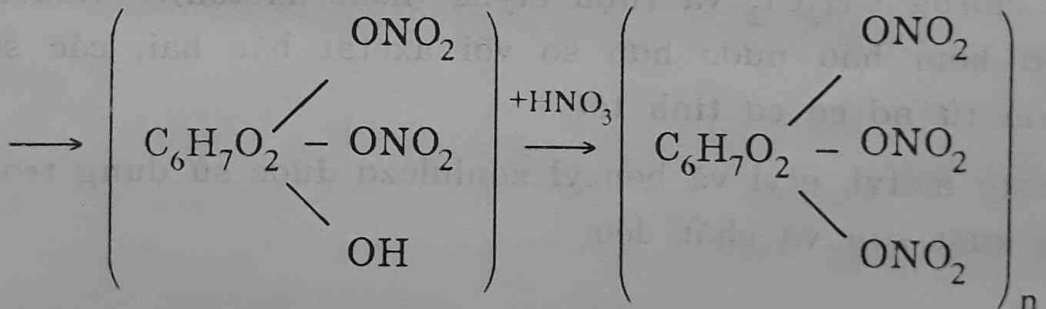
Glucozơ được tạo thành khi thủy phân xenlulozơ bằng cách đun nóng với các axit loãng.

Cũng như tinh bột, xenlulozơ không cho những phản ứng đặc trưng của các hợp chất cacbonyl, nhưng cho những phản ứng đặc trưng của rượu. Nó tạo thành các este và ete.

Cũng như ở tinh bột, trong ô mạng cơ sở của xenlulozơ có chứa ba nhóm hiđroxyl, vì vậy có thể có các este toàn phần và các este không toàn phần của xenlulozơ. Một số este của xenlulozơ được sử dụng để sản xuất sợi nhân tạo và chất dẻo. Khi xenlulozơ phản ứng với axit nitric có mặt axit sunfuric, thì điều chế được các este nitric của xenlulozơ (các *nitrat*) :



mononitrat xenlulozơ



đinitrat xenlulozơ

trinitrat xenlulozơ

Hỗn hợp mono và đinitrat xenlulozơ được gọi là *coloxilin*. Nó được sử dụng để chế tạo nền của phim ảnh và chế sơn nitroxenlulozơ. Từ coloxilin, long não và rượu người ta chế ra xenluloit và từ đó làm ra các sản phẩm khác nhau. Trinitrat xenlulozơ $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ được gọi là *piroxilin*. Chất nổ này được sử dụng để chế thuốc súng không khói.

Este của xenlulozơ và axit axetic (axetat) có giá trị to lớn. Khi xử lí xenlulozơ bằng anhiđrit axetic và axit axetic có mặt chất xúc tác là axit sunfuric, thì điều chế được *triaxetat xenlulozơ* hoặc *triaxetyl xenlulozơ* $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$.

Triaxetat xenlulozơ (axetat bậc nhất) ít tan trong các dung môi hữu cơ, vì vậy bằng cách xà phòng hóa từng phần người ta thường chuyển nó thành cái gọi là *axetat bậc hai* $[C_6H_7O_2(OH)(OCOCH_3)_2]_n$, đó là *điaxetat xenlulozơ*. Điaxetat xenlulozơ tan được trong các dung môi hữu cơ. Nó được sử dụng trong việc sản xuất sợi axetat. Khối sợi (dung dịch điaxetat xenlulozơ trong hỗn hợp axeton và rượu etylic) được ép qua khuôn kéo. Axeton và rượu được đuổi bằng không khí nóng, còn các sợi mảnh tạo thành sẽ được xe lại thành một sợi chung.

Điaxetat xenlulozơ còn được sử dụng để chế tạo nền của phim ảnh. Loại phim ảnh này không cháy.

Thời gian gần đây để chế tạo sợi và phim ảnh người ta bắt đầu sử dụng triaxetat xenlulozơ. Nó tan tốt trong hỗn hợp metylen clorua CH_2Cl_2 và rượu etylic (hoặc axeton). Triaxetat xenlulozơ kém háo nước hơn so với axetat bậc hai, các sản phẩm làm từ nó có cơ tính tốt.

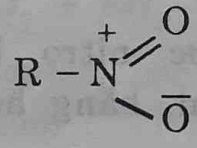
Các este metyl, etyl và benzyl xenlulozơ được sử dụng trong việc sản xuất sơn và chất dẻo.

CHƯƠNG XX

HỢP CHẤT HỮU CƠ CHỨA NITƠ

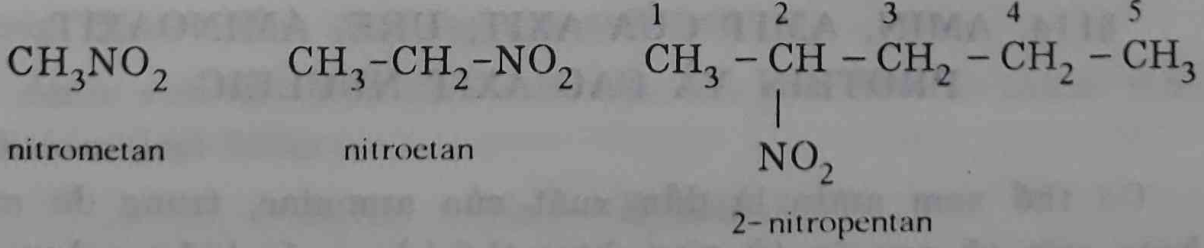
§113. HỢP CHẤT NITRO

Các hợp chất nitro là dẫn xuất của các hiđrocacbon, ở đó nguyên tử hiđro được thay thế bằng *nhóm nitro,* đồng thời cacbon liên kết trực tiếp với nitơ. Công thức chung của các hợp chất nitro là $R - NO_2$. Nitơ trong nhóm nitro có hóa trị bốn, công thức cấu trúc của các hợp chất nitro :

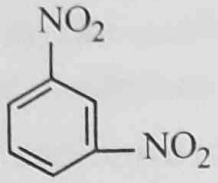


Trong nhóm nitro một liên kết là liên kết điện hóa trị. Tổ hợp liên kết điện hóa trị với liên kết cộng hóa trị được gọi là liên kết *nửa có cực.* Hợp chất nitro có thể chứa một hoặc một số nhóm nitro trong phân tử của mình.

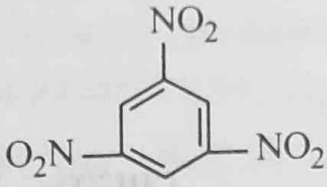
Tên gọi hợp chất nitro xuất phát từ tên gọi hiđrocacbon ban đầu, có thêm tiếp đầu ngữ *nitro* (một nhóm nitro), *đinitro* (hai nhóm nitro) v.v... :



nitrometan nitroetan 2-nitropentan

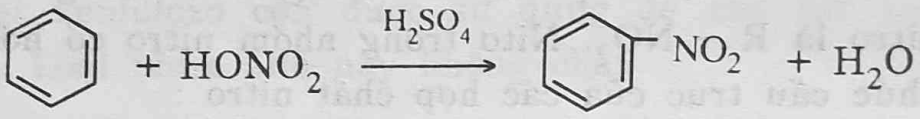


1,3-đinitrobenzen



1,3,5-trinitrobenzen

Hợp chất nitro thường được điều chế bằng cách cho axit nitric tác dụng với hiđrocacbon. Quá trình này được gọi là *phản ứng nitro hóa*. Sự nitro hóa hiđrocacbon thơm được tiến hành nhờ *hỗn hợp nitro*, hỗn hợp này gồm axit nitric và axit sunfuric :



Các hiđrocacbon no được nitro hóa theo phương pháp Cônôvalôp : ở trạng thái khí, bằng hơi axit nitric 10 - 15%, nhiệt độ 140 - 175°C :

$$CH_3 - CH_3 + HONO_2 \rightarrow C_2H_5NO_2 + H_2O.$$

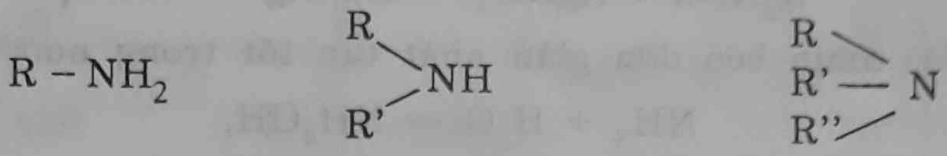
Nitrometan CH_3NO_2

Là chất lỏng, nhiệt độ sôi 101°C. Được sử dụng làm dung môi cho nhiều chất hữu cơ. Các hợp chất nitro được dùng để điều chế các amin bậc nhất và các hợp chất hữu cơ khác.

§114. AMIN, AMIT CỦA AXIT, URE, AMINOAXIT, PROTEIN VÀ CÁC AXIT NUCLEIC

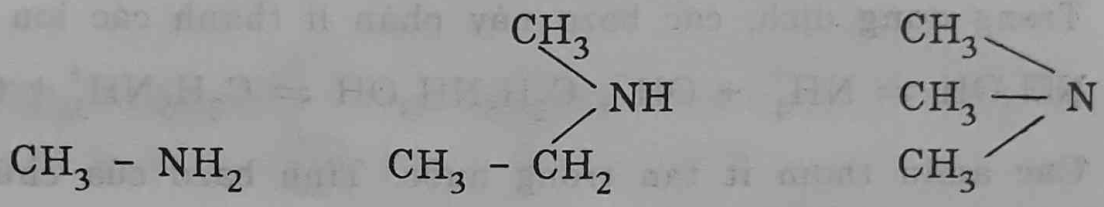
Có thể xem amin là dẫn xuất của amoniac, trong đó một hoặc một số nguyên tử nitơ được thế bằng gốc hiđrocacbon.

Người ta phân biệt *amin bậc nhất* (thế một nguyên tử hiđro), *amin bậc hai* (thế hai nguyên tử hiđro) và *amin bậc ba* (thế ba nguyên tử hiđro) :



Amin bậc nhất | Amin bậc hai | Amin bậc ba

Tên gọi các amin xuất phát từ tên gọi các gốc, có thêm đuôi - *amin* :



metylamin | metyletylamin | trimetylamin

Các amin bậc nhất được điều chế bằng cách khử các hợp chất nitro :

$$CH_3 - NO_2 + 6H \rightarrow CH_3NH_2 + 2H_2O.$$

Là dẫn xuất của amoniac, các amin có tính chất bazơ. Với axit chúng tạo thành muối :

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl,$$

$$CH_3 - NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl.$$

Tính chất bazơ của amin là do các electron tự do của nguyên tử nitơ có khả năng kết hợp với proton. Khi đó xuất hiện liên kết phối trí.

Độ bazơ của các amin cao hơn của amoniac, bởi vì hiệu ứng cảm ứng dương của các gốc làm tăng mật độ điện tử ở nguyên tử nitơ. Khi chuyển từ amin bậc nhất sang amin bậc hai và amin bậc ba tính chất bazơ mạnh lên.

Amin còn thể hiện tính chất axit rất yếu, khi tạo thành muối với kim loại kiềm :

$$R_2NH + Na \rightarrow R_2NNa + H.$$

Ở các muối này, khi cho tác dụng với bạc nitrat thì có thể thay thế natri bằng bạc :

$$R_2NNa + AgNO_3 \rightarrow R_2NAg + NaNO_3.$$

Các amin béo đơn giản nhất tan tốt trong nước :

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH,$$

$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5NH_3OH.$$

Dung dịch nước của chúng có phản ứng kiềm, làm xanh quỳ, tương tự dung dịch amoniac.

Trong dung dịch, các bazơ này phân li thành các ion :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-,\ C_2H_5NH_3OH \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-.$$

Các amin thơm ít tan trong nước. Tính bazơ của chúng bị yếu đi do ảnh hưởng của nhân benzen.

Anilin $C_6H_5NH_2$

Là amin thơm đơn giản nhất. Anilin còn tạo thành muối với axit, nhưng không biến đổi mầu của quỳ.

Anilin được điều chế lần đầu tiên năm 1826 khi chưng cất inđigo với vôi (tiếng Tây ban nha *anil* là inđigo).

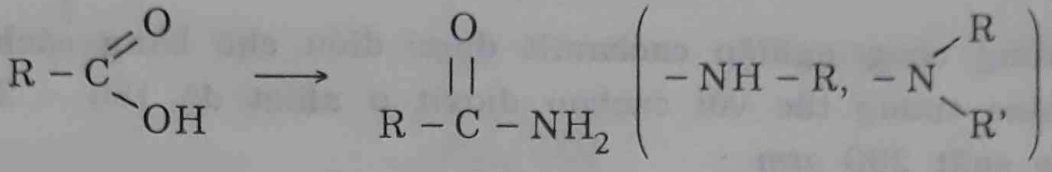
Hiện nay anilin được điều chế bằng cách dùng hiđro khử nitrobenzen :

Năm 1842 giáo sư trường đại học Tổng hợp Cazan N. N. Zinin đã tìm được phản ứng khử nitrobenzen thành anilin. Phản ứng Zinin hiện nay được sử dụng để điều chế nhiều amin thơm. Nó có giá trị thực tế to lớn. Anilin và nhiều amin thơm là nguyên liệu chủ yếu của công nghiệp nhuộm anilin và để tổng hợp các hợp chất hữu cơ khác nhau.

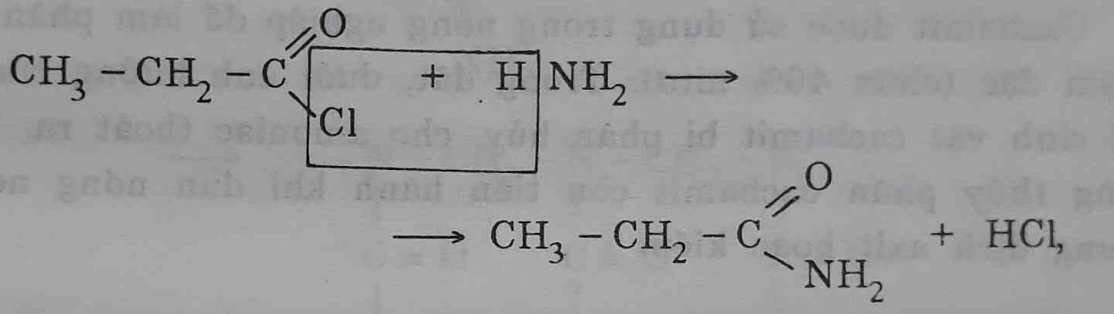
Anilin là chất lỏng không mầu, nhiệt độ sôi 184°C, trong không khí dần dần hóa nâu do bị oxi hóa.

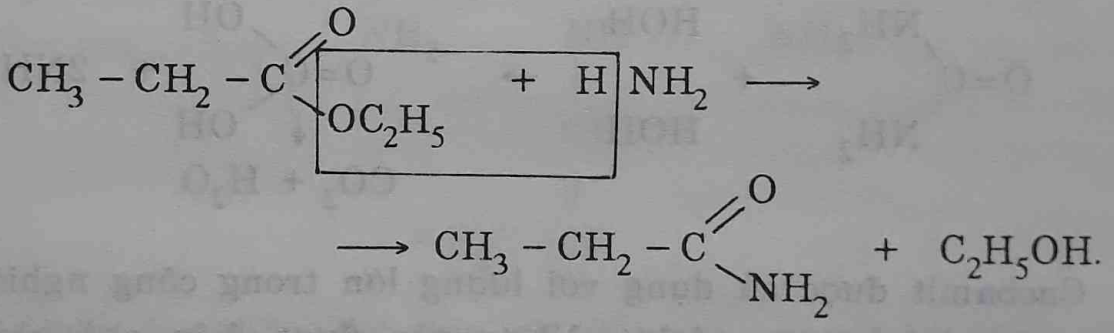
Nếu thay thế nguyên tử nitơ trong amoniac bằng gốc axyl $\left(R-C\overset{=O}{\diagdown}\right)$ của axit cacboxilic, thì điều chế được *amit* của axit.

Có thể xem amit của axit là sản phẩm thế nhóm hiđroxil trong axit bằng nhóm amino :



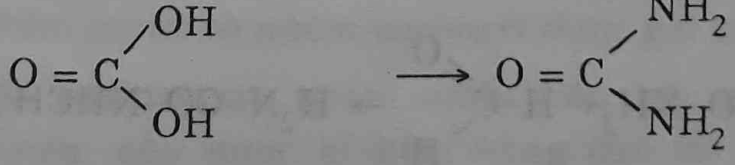
Amit của axit được điều chế bằng cách cho amoniac hoặc amin tác dụng với cloanhiđrit axit hoặc với este :



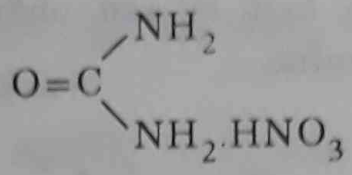


amit của axit propionic

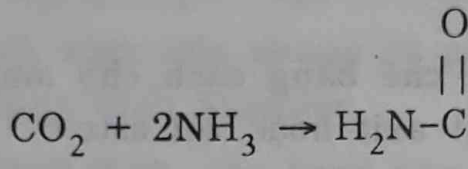
Amit của axit fomic là chất lỏng, các amit còn lại là chất rắn. Amit toàn phần của axit cacbonic được gọi là *cacbamit* hoặc *ure* :



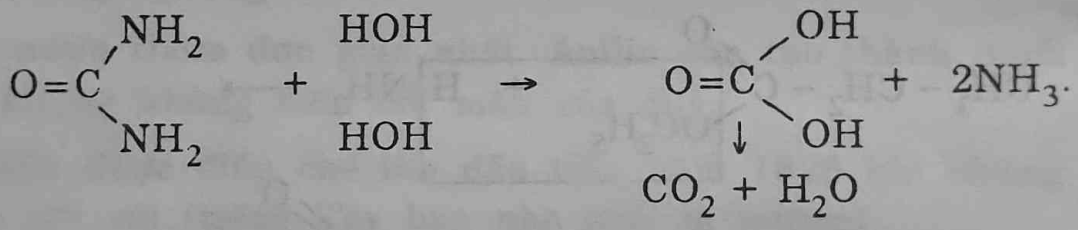
Cacbamit là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 133°C, tan tốt trong nước và rượu, có tính bazơ yếu và tạo thành muối với axit, ví dụ :



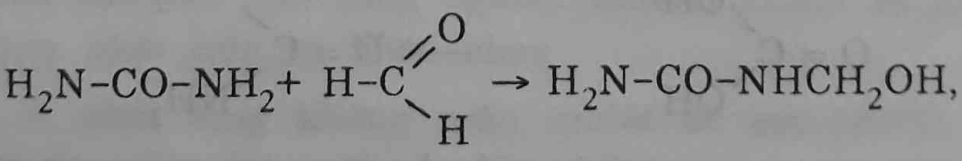
Trong công nghiệp cacbamit được điều chế bằng cách cho amoniac tương tác với cacbon đioxit ở nhiệt độ 180 - 200°C và áp suất 200 *atm* :

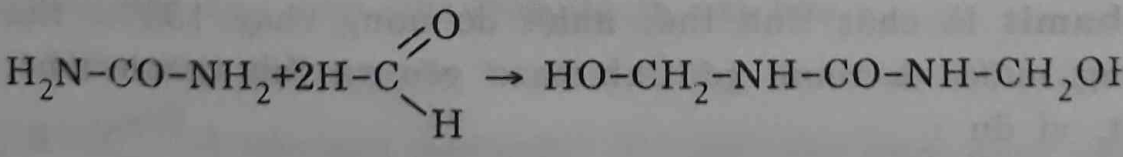


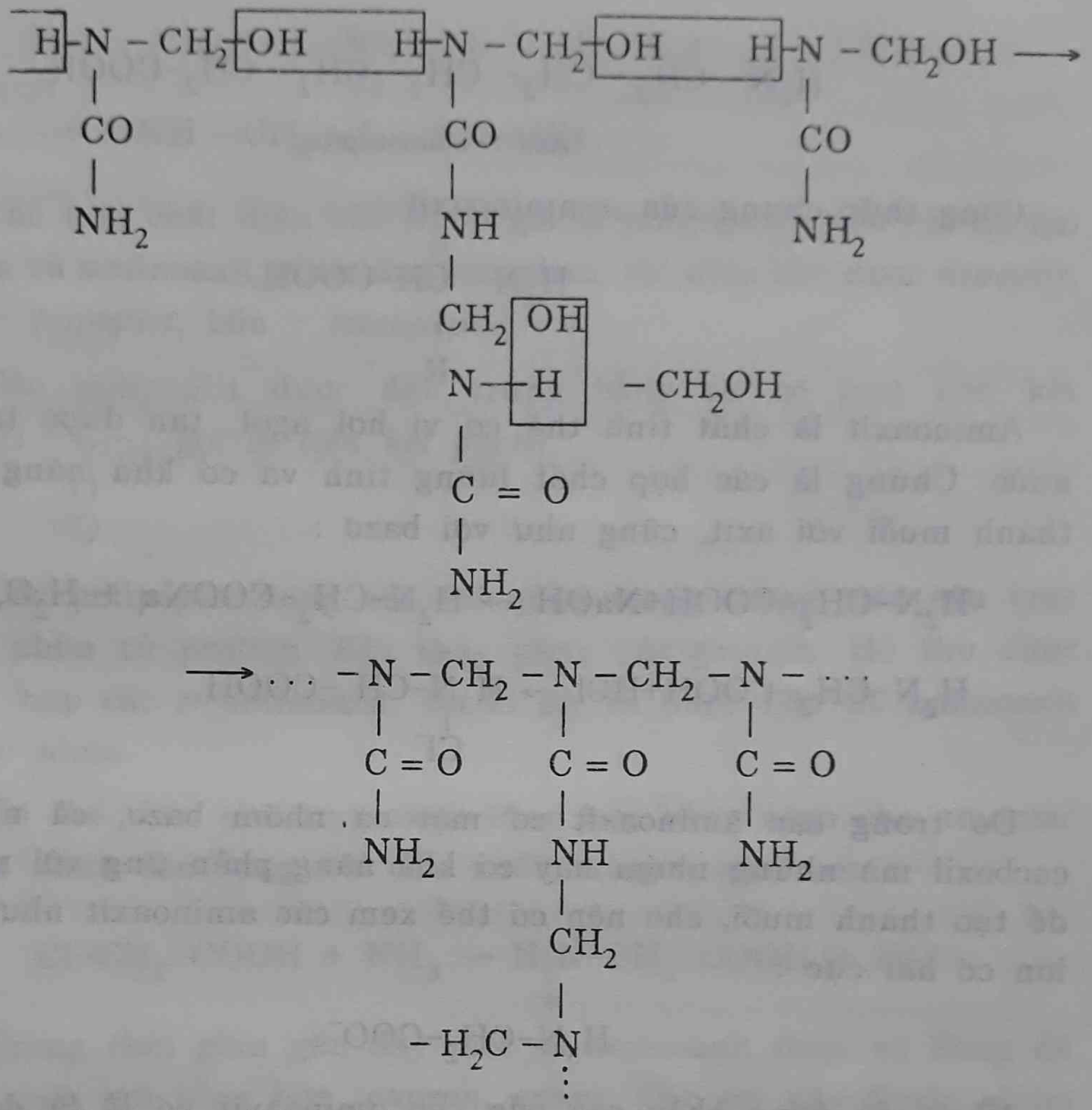
Cacbamit được sử dụng trong nông nghiệp để làm phân đạm đậm đặc (chứa 46% nitơ). Trong đất, dưới ảnh hưởng của các vi sinh vật cacbamit bị phân hủy, cho amoniac thoát ra. Phản ứng thủy phân cacbamit còn tiến hành khi đun nóng nó với dung dịch axit hoặc kiềm :



Cacbamit được sử dụng với lượng lớn trong công nghiệp để điều chế *nhựa ureandehit*. Nhựa này được điều chế khi đun nóng dung dịch ure trong nước với fomalin trong môi trường trung tính, hoặc khi có mặt axit hoặc kiềm. Khi đó sẽ điều chế được nhựa có cấu trúc thẳng hoặc cấu trúc không gian. Có thể biểu diễn sự hình thành nhựa ureandehit bằng sơ đồ sau :







Các chất dẻo điều chế trên cơ sở nhựa ureanđehit được sử dụng để chế tạo các vật dùng thường ngày, các vật liệu xốp, các chất keo v.v...

Trong hóa học hữu cơ người ta biết được những hợp chất chứa một số nhóm chức khác nhau. Chẳng hạn, các chất chứa đồng thời *nhóm amin* và *nhóm cacboxyl* được gọi là các *aminoaxit*.

Trong các **aminoaxit** nhóm amin liên kết với gốc hữu cơ, vị trí của nhóm này được kí hiệu bằng chữ Hi lạp :

$$H_2N-\overset{\xi}{C}H_2-\overset{\varepsilon}{C}H_2-\overset{\delta}{C}H_2-\overset{\gamma}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH,$$

axit ξ-aminoenantic

$$H_2N-\overset{\varepsilon}{C}H_2-\overset{\delta}{C}H_2-\overset{\gamma}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH,$$

Axit ε-aminocaproic

Công thức chung của α-aminoaxit :

$$H_2N-\overset{\alpha}{C}H(R)-COOH.$$

Aminoaxit là chất tinh thể có vị hơi ngọt, tan được trong nước. Chúng là các hợp chất lưỡng tính và có khả năng tạo thành muối với axit, cũng như với bazơ :

$$H_2N-CH_2-COOH+NaOH \rightarrow H_2N-CH_2-COONa + H_2O,$$

$$H_2N-CH_2-COOH+HCl \rightarrow H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOH\ (Cl^-).$$

Do trong các aminoaxit có mặt cả nhóm bazơ, cả nhóm cacboxil mà những nhóm này có khả năng phản ứng với nhau để tạo thành muối, cho nên có thể xem các aminoaxit như các ion có hai cực :

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-.$$

Nhiệt độ nóng chảy cao của các aminoaxit có lẽ là do có mặt các ion hai cực này.

Aminoaxit tạo thành este, cloanhiđrit v.v... :

$$H_2N-CH_2-COOH+CH_3-CH_2OH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons H_2N-CH_2-C(=O)-OC_2H_5 + H_2O.$$

Các phân tử aminoaxit có khả năng phản ứng với nhau :

$$H_2N-CH_2-C(=O)-\boxed{OH + H}NH-CH_2-C(=O)-OH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{-H_2O} -NH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\cdots$$

Các hợp chất điều chế được gọi là *polipeptit*. Nếu chỉ có hai phân tử aminoaxit phản ứng với nhau, thì điều chế được *dipeptit*, ba - *tripeptit*, bốn - *tetrapeptit* v.v...

Các polipeptit được đặc trưng bằng sự có mặt liên kết $-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, gọi là *liên kết peptit*.

Các polipeptit đóng vai trò quan trọng trong việc cấu trúc các phân tử protein. Khi thủy phân các protein, thì thu được hỗn hợp các α-aminoaxit, từ đó lấy ra được hơn 20 aminoaxit khác nhau.

Có thể điều chế aminoaxit tổng hợp bằng cách cho amoniac hoặc amin tác dụng với dẫn xuất halogen của axit :

$$Cl-CH_2-COOH + NH_3 \rightarrow H_2N-CH_2-COOH + HCl.$$

Trong thời gian gần đây một số aminoaxit được sử dụng để sản xuất sợi tổng hợp (capron, enan). Các sợi này thuộc nhóm sợi poliamit.

Sau đây xét một số α-aminoaxit có trong thành phần phân tử protein.

Glixin (Glicocol, axit α-aminoaxetic)

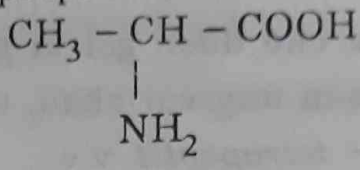
$$H_2N-CH_2-COOH$$

Là chất tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 292°C.

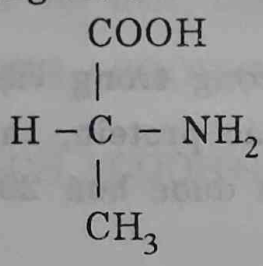
Tan trong nước, không tan trong ete, có vị ngọt. Nó có trong thành phần của gelatin, tế bào động vật...

Glixin được điều chế bằng cách đun nóng gelatin với H_2SO_4 loãng hoặc với bari hiđroxit.

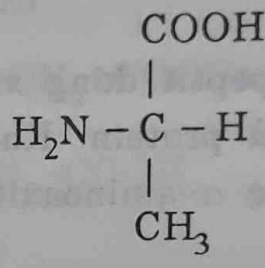
Alanin (axit α-aminopropionic)



Là chất tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 297°C, tan trong H_2O. Phân tử alanin có một nguyên tử cacbon bất đối xứng, do đó trong thiên nhiên tồn tại hai dạng alanin : Dạng D(−) và dạng L(+) :



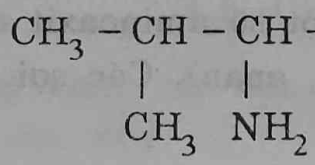
D(−) alanin



L(+) alanin

Các chữ D và L kí hiệu các aminoaxit thuộc dãy D và L, còn dấu (+), (−) kí hiệu sự quay mặt phẳng phân cực của ánh sáng sang phải hoặc sang trái.

Valin (axit α-amino isovaleric)

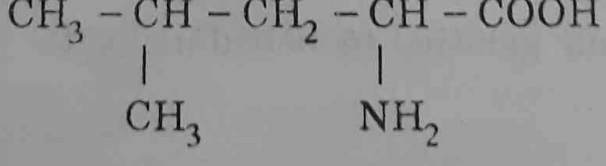


Là chất tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 315°C.

Dung dịch Valin làm quay mặt phẳng phân cực ánh sáng sang phải.

Có trong hầu hết các protit thực vật với lượng rất nhỏ, cũng như trong thành phần protein động vật (4-9%). Là aminoaxit rất cần thiết vì cơ thể người không tạo ra được.

Leuxin (axit α-aminoisocaproic)



Là chất tinh thể không màu, nhiệt độ nóng chảy 337°C. Có trong hemoglobin của máu, trong anbumin của trứng, trong cazein.

Isoleuxin

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

Là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 284°C.

Cùng với leuxin có trong nhiều loại protein.

Axit asparaginic

$$HOOC - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COOH$$

Là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 236°C. Tan ít trong H_2O (0,5g trong 100g H_2O).

Axit glutamic (axit α-aminoglutaric)

$$HOOC - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 249°C.

Tan trong nước (0,84g trong 100g H_2O). Quay mặt phẳng phân cực ánh sáng sang phải. Có trong thành phần của nhiều protein thực vật.

Ornitin (axit α, δ - điaminovaleric)

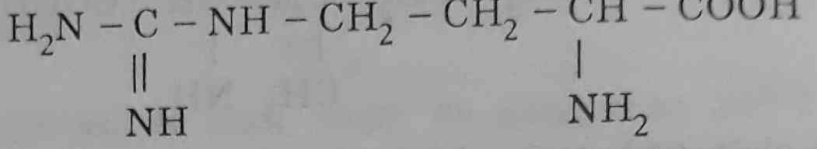
$$NH_2-CH_2-(CH_2)_2- \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH \text{ và}$$

Lidin (axit α, ε-điaminokaproic)

$$NH_2-CH_2-(CH_2)_3- \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

Là chất tinh thể, ở nhiệt độ cao hơn 220°C nóng chảy và bị phân hủy. Tan trong nước có chứa kiềm. Phổ biến trong thực vật : ngô, lúa mì, đậu Hà lan...

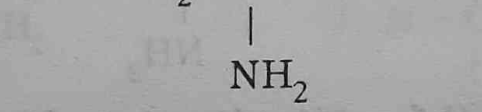
Arginin



Là chất tinh thể. Tan trong nước, nóng chảy ở 238°C.

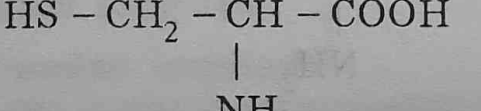
Có trong thực vật như đậu Hàlan, đậu thường, cải bắp,...

Xerin (axit β-hiđroxi-α-aminopropionic)



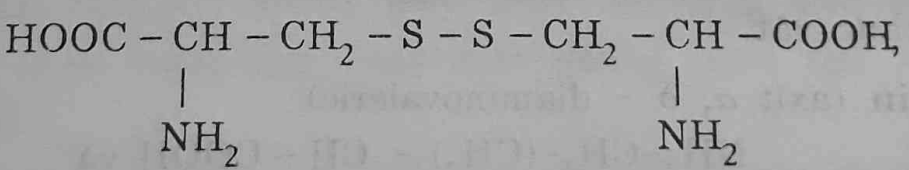
Là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 228°C. Trong cazein của sữa nó ở dạng este của axit photphoric. Có trong protein của da, tóc.

Xistein (axit β-mercapto - α - aminopropionic)



Là chất tinh thể, nhiệt độ nóng chảy 178°C, tan tốt trong nước.

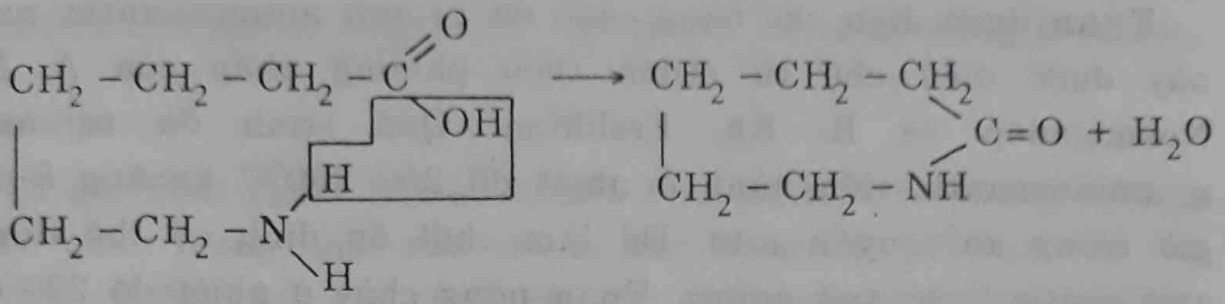
Khi bị oxi hóa chuyển thành xistin :



là chất tinh thể, có nhiệt độ nóng chảy 260°C, tan ít trong nước, làm quay mặt phẳng phân cực ánh sáng sang trái.

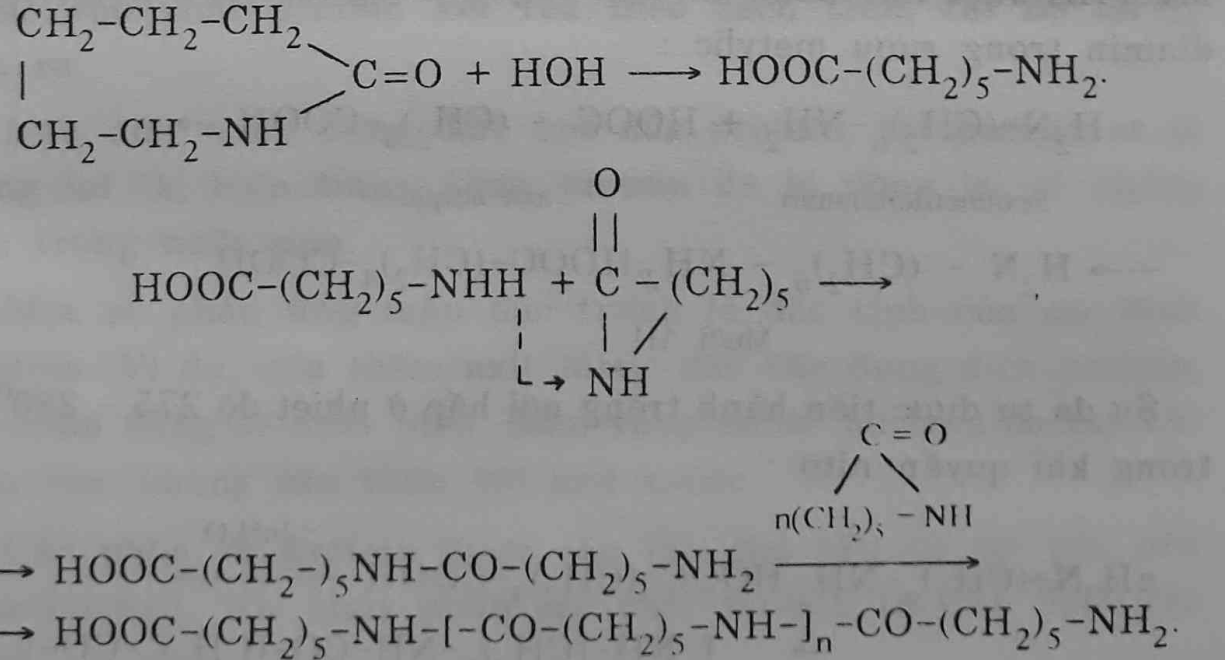
Có trong protein của da và tóc.

Capron. Được điều chế từ caprolactam. Đó là amit vòng nội, được tạo thành nhờ nhóm cacboxil và nhóm amin của axit ε-aminocaproic :



Khi thủy phân caprolactam thu được axit ε-aminocaproic. Caprolactam được điều chế với lượng lớn từ phenol, xiclohexan, axetilen v.v... Caprolactam là chất tinh thể không mầu, nhiệt độ nóng chảy 69-71°C. Caprolactam được chuyển thành capron bằng cách trùng hợp nó trong nồi hấp. Để làm điều đó, người ta thêm vào caprolactam một lượng nhỏ nước (1 - 4% tổng khối lượng caprolactam) để làm chất khơi mào cho quá trình trùng hợp, và thêm axit axetic hoặc axit ađipic làm chất ổn định cho quá trình. Sau đó giữa khối chảy lỏng trong khí quyển nitơ (để tránh sự oxi hóa) ở nhiệt độ 240-270°C và áp suất 15 - 20*atm* khoảng 10-16 giờ. Sau khi trùng hợp, thu được capron có nhiệt độ nóng chảy 215°C. Từ capron người ta chế tạo các chi tiết có công dụng kĩ thuật khác nhau và chế ra sợi hóa học.

Hiện nay phản ứng trùng hợp caprolactam được biểu diễn như sau :



Enan được điều chế bằng cách đa tụ axit aminoenantic, axit này được điều chế từ etilen theo phương pháp của A. N. Nexmeianôp và R. Kh. Freidlina. Quá trình đa tụ axit φ-aminoenantic tiến hành ở nhiệt độ 250-260°C khoảng 8-10 giờ trong khí quyển nitơ. Để làm chất ổn định có thể dùng axit axetic hoặc axit adipic. Enan nóng chảy ở nhiệt độ 225°C. Từ nó người ta chế tạo sợi và các sản phẩm khác nhau. Sợi enan có tính đàn hồi và tính bền lớn so với capron và nilông.

Phản ứng trùng ngưng axit φ-aminoenantic diễn ra theo sơ đồ sau :

$$H_2N-(CH_2)_6-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-H-NH-(CH_2)_6-COOH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow H_2N-(CH_2)_6-CO-NH-(CH_2)_6-COOH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{nH_2N-(CH_2)_6-COOH} [-NH-(CH_2)_6-CO-]_n.$$

Sợi nilông (anit) cũng thuộc nhóm sợi *poliamit.*

Nilông được điều chế bằng cách trùng ngưng cái gọi là muối AH (tên gọi kĩ thuật của muối hexametilenđiamin và axit adipic). Muối AH được tạo thành khi axit adipic tương tác với hexametilen điamin trong rượu metylic :

$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + HOOC-(CH_2)_4-COOH \rightarrow$$

hexametilendiamin axit adipic

$$\longrightarrow H_2N-(CH_2)_6-NH_2.HOOC-(CH_2)_4-COOH.$$

Muối AH

Sự đa tụ được tiến hành trong nồi hấp ở nhiệt độ 275 - 280°C trong khí quyển nitơ :

$$nH_2N-(CH_2)_6-NH_2.HOOC-(CH_2)_4-COOH \xrightarrow{-2nH_2O}$$

$$\rightarrow \ldots [-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n.$$

Nhiệt độ nóng chảy của nilông là 250 - 255°C. Từ nilông người ta chế tạo ra sợi và các sản phẩm có công dụng kĩ thuật.

Protein

Là các chất thiên nhiên, có cấu trúc phức tạp. Chúng là hợp phần quan trọng nhất của các cơ thể động vật và thực vật, và là thực phẩm chủ yếu cùng với các chất béo và hiđrat cacbon. Lông, tóc, da, sừng, móng chủ yếu gồm các chất protein. Tất cả các quá trình sống đều có liên quan với các chất protein.

Các chất protein được chia thành hai nhóm lớn :

Protein đơn giản, hoặc *protein*, và *protein phức tạp* hoặc *proteit*. Protein chỉ gồm các aminoaxit. Proteit ngoài các aminoaxit còn chứa các hợp chất khác : các axit photphoric, hiđrat cacbon, các hợp chất dị vòng. Chất đại diện của các protein là protein của trứng gà, còn chất đại diện của các proteit là proteit của sữa - cazein. Trong cazein protein liên kết với axit photphoric.

Một số protein (ví dụ protein của trứng gà) tan được trong nước, tạo thành dung dịch keo, một số protein khác chỉ tan trong nước khi có mặt kiềm ; nhiều protein không tan.

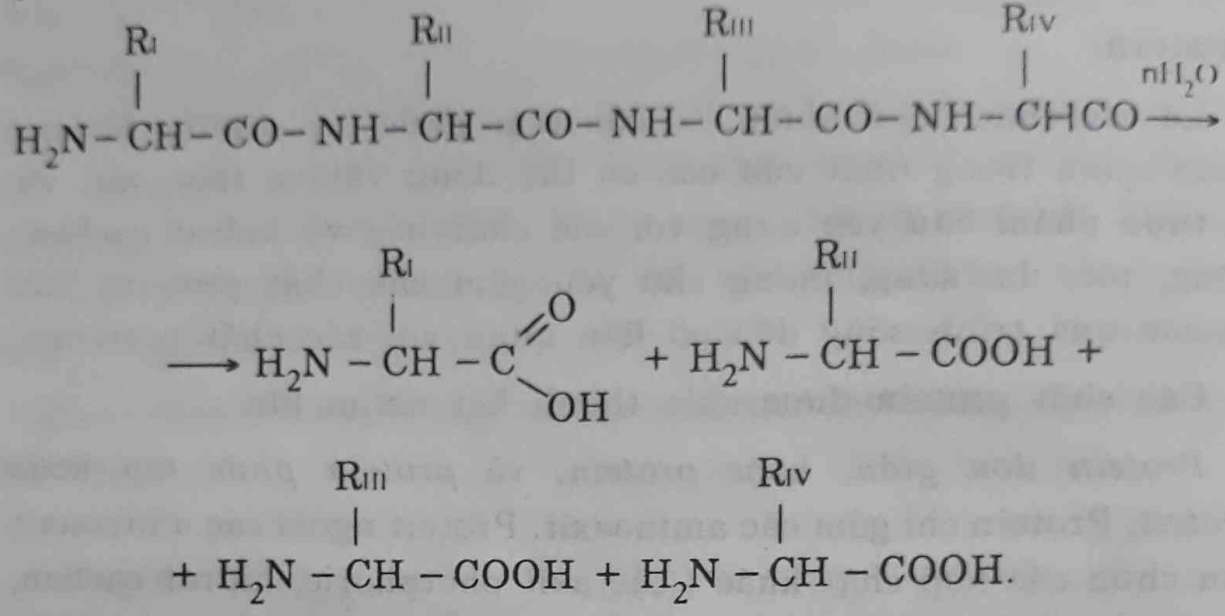
Dung dịch đậm đặc của các muối (ví dụ amoni sunfat) kết tủa được các protein từ dung dịch keo của chúng. Khi thêm nước vào chất protein kết tủa theo cách trên, thì nó lại bị tan ra.

Nếu đun nóng dung dịch keo của protein, thì protein sẽ bị đông lại (bị biến tính). Chất protein đã bị đông lại sẽ không tan trong nước nữa.

Một số phản ứng mầu đặc trưng là đặc tính của các chất protein. Ví dụ, nếu thêm axit nitric đặc vào dung dịch protein, thì mầu vàng sẽ xuất hiện. Mầu vàng sẽ để lại trên da tay khi làm việc không cẩn thận với axit nitric.

Các phân tử protein được cấu tạo chủ yếu từ các gốc của α-aminoaxit. Khi thủy phân các chất protein thì thu được các

α-aminoaxit khác nhau. Có thể biểu diễn sự thủy phân các chất protein như sau :



Mỗi chất protein được đặc trưng bằng một dãy xác định nghiêm ngặt các aminoaxit và bằng một cấu trúc không gian xác định. Vì vậy việc tổng hợp các chất protein là nhiệm vụ rất phức tạp.

Trong quá trình tiêu hóa, dưới tác dụng của men, chất protein sẽ bị phân tách thành các aminoaxit. Các aminoaxit sẽ thấm qua thành ruột đi vào máu và đến các tế bào của cơ thể, ở đây dưới tác dụng của các axit nucleic từ các aminoaxit sẽ tổng hợp nên các chất protein mới cần thiết cho cơ thể đó.

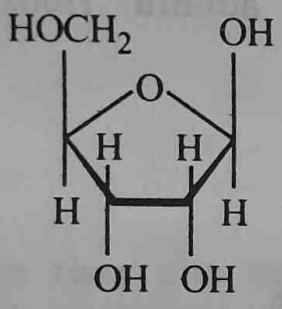
Ngoài sự tổng hợp các chất protein, các axit nucleic còn thực hiện những chức năng quan trọng khác của cơ thể : truyền các tín hiệu di truyền, thực hiện trí nhớ, bảo đảm hoạt động của các cơ v.v...

Tên gọi "axit nucleic" xuất phát từ chữ La tinh *nucleus* - nhân. Các axit đó có trong thành phần của nhân tế bào và của chất nguyên sinh ở dạng hợp chất với các phân tử protein. Những hợp chất này được gọi là các *nucleoproteit*. Tương tự các protein, các axit nucleic là những hợp chất cao phân tử thiên nhiên, có khối lượng phân tử từ hàng trăm nghìn đến

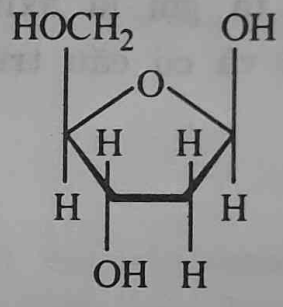
hàng triệu. Vì vậy chúng còn được gọi là các *polinucleotit*. Khi cho thủy phân cẩn thận, thì các axit nucleic bị phân tách tạo thành các nucleotit.

Các nucleotit cũng có thành phần phức tạp, khi cho tiếp tục thủy phân thì chúng tạo thành axit photphoric và các nucleozit, về phần mình các nucleozit lại phân hủy thành các bazơ pirimiđin hoặc purin dị vòng và monosaccarit anđopentozơ : ribozơ và đezoxiribozơ.

Người ta phân biệt hai kiểu axit nucleic : axit ribonucleic (ARN) và axit đezoxiribonucleic (AĐN), tùy thuộc vào chỗ chúng chứa monosaccarit nào - ribozơ hay đezoxiribozơ :

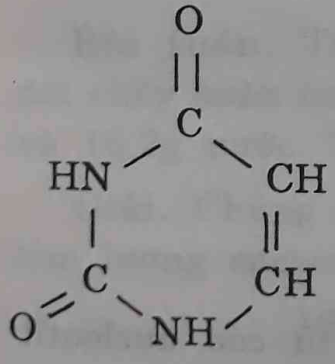


Ribozơ
(β-D-ribofuranozơ)



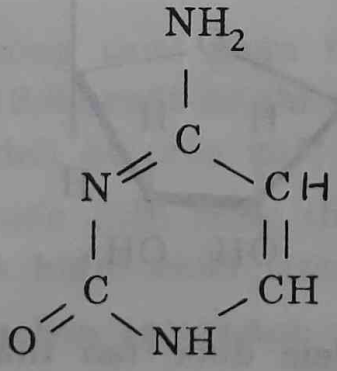
Đezoxiribozơ
(2-đêzoxi-β-D-ribofuranozơ)

Ngoài ra, trong thành phần của chúng còn có các bazơ dị vòng : trong ARN có uraxyl, xitozin, ađenin và guanin, còn trong AĐN có timin, xitozin, ađenin và guanin :



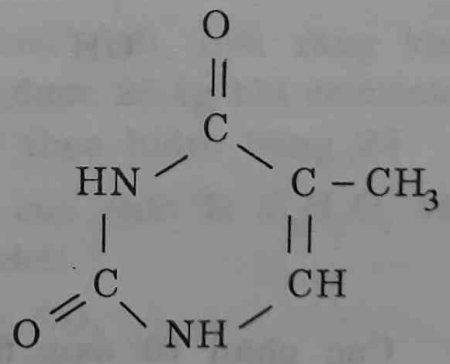
Uraxyl

(U)



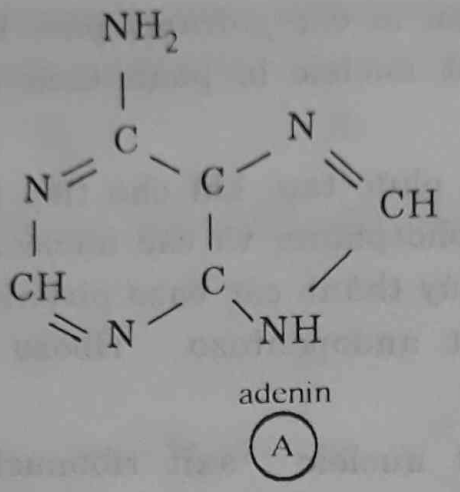
Xitozin

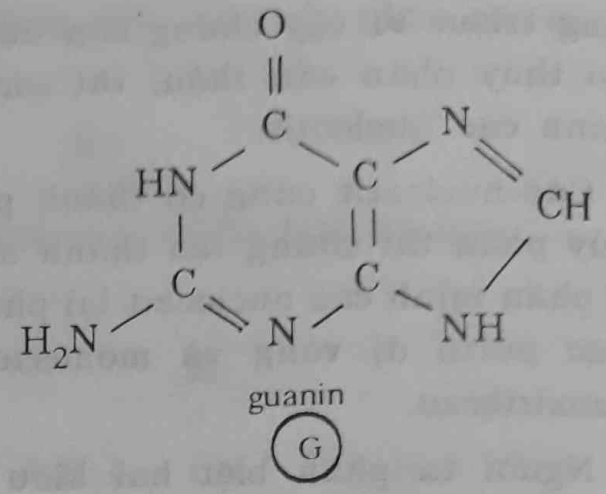
(X)



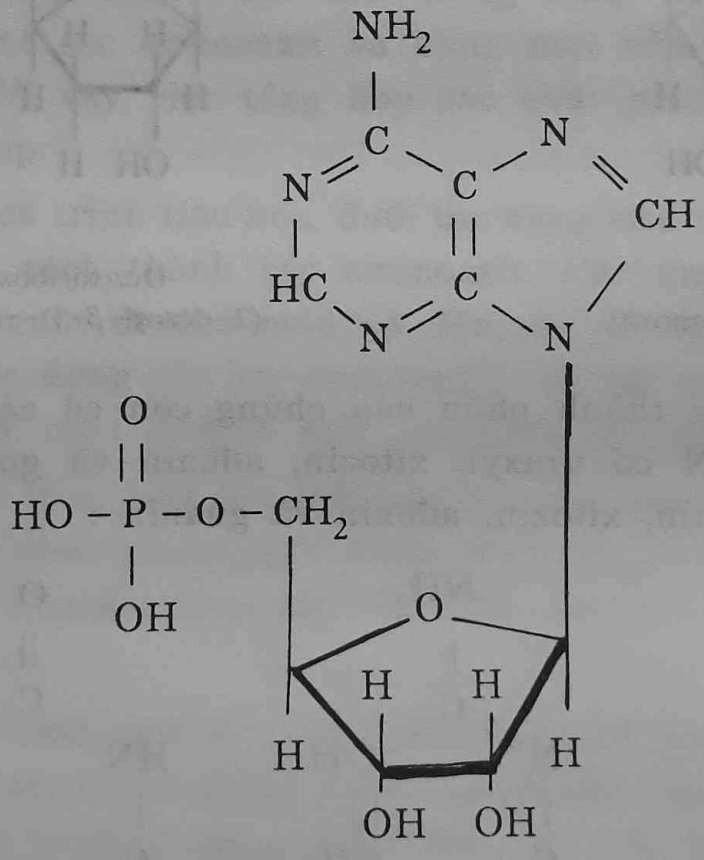
Timin

(T)

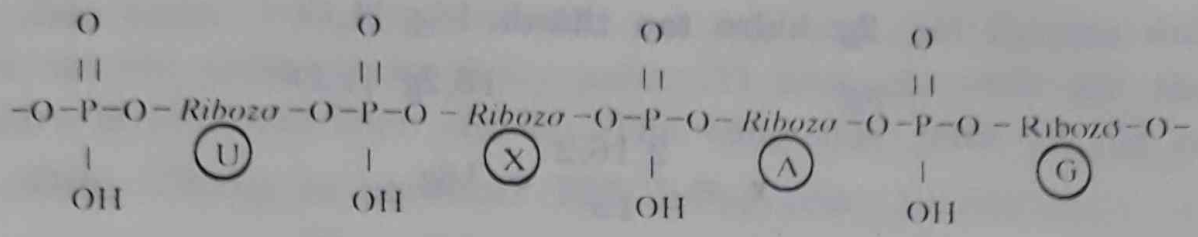


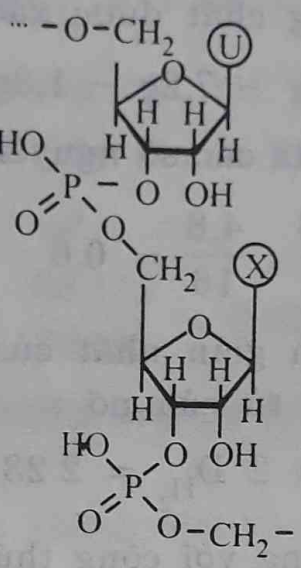


Các bazơ dị vòng đó liên kết trong phân tử axit nucleic nhờ anđopentozơ và axit photphoric. Ví dụ, nucleotit (đoạn monome) mà người ta gọi là axit ađenilic gồm có ađenin, ribozơ, axit photphoric và có cấu trúc sau đây :



Các phân tử axit nucleic được tạo thành từ các nucleotit theo một trật tự xác định nghiêm ngặt. Ví dụ một phần của mạch ARN :





Timin thay cho uraxyl trong các axit đezoxiribonucleic. Vấn đề thành phần hóa học của tế bào sống, các quy luật hóa học đối với tất cả các dạng của sự sống, con đường phát sinh và phát triển của sự sống là đối tượng nghiên cứu của *ngành sinh hóa học*.

NHỮNG VÍ DỤ GIẢI BÀI TOÁN MẪU

Bài toán. Tìm công thức phân tử của chất, biết rằng khi đốt cháy hoàn toàn 13,8g chất đó thì thu được 26,4g khí cacbonic và 16,2g nước. Tỉ khối hơi của chất đó theo hiđro bằng 23.

Giải. Chúng ta biểu diễn công thức của chất là $C_xH_yO_z$ và tìm lượng cacbon và hiđro chứa trong chất :

12*g* cacbon tạo thành 44*g* CO_2

xy – – 26,4*g* CO_2

$$x = \frac{12.26,4}{44} = 7,2\ g\ ;$$

$2g$ hiđro tạo thành $18g$ H_2O

yg - - $16,2g$ H_2O

$$y = \frac{2.16,2}{18} = 18g.$$

Lượng oxi chứa trong chất được xác định theo hiệu số :

$$13,8g - 7,2g - 1,8g = 4,8g$$

Chúng ta tìm tỉ lệ giữa các số nguyên tử trong phân tử chất :

$$x : y : z = \frac{7,2}{12} : \frac{1,8}{1} : \frac{4,8}{16} = 0,6 : 1,8 : 0,3 = 2 : 6 : 1.$$

Do đó công thức đơn giản nhất của chất là C_2H_6O. Chúng ta tìm khối lượng phân tử của nó :

$$M = 2\ D_{H_2} = 2.23 = 46,$$

khối lượng này tương ứng với công thức phân tử tìm được. Có nghĩa công thức phân tử của chất là $C_2H_6O(CH_3-CH_2OH)$.

Có thể giải bài toán này theo cách khác. Chúng ta xác định các số *mol* :

$$26,4g\ CO_2 \text{ là } \frac{26,4}{44} = 0,6\ mol\ CO_2,$$

$$16,2g\ H_2O \text{ là } \frac{16,2}{18} = 0,9\ mol\ H_2O\ ;$$

$0,6\ mol\ CO_2$ chứa $0,6\ mol$ C,

$0,9\ mol\ H_2O$ - $1,8$ - H.

Hàm lượng oxi trong chất được xác định theo hiệu số :

$$12.0,6 + 1.1,8 = 9g,$$

$$13,8g - 9g = 4,8g.$$

$4,8g$ oxi là $\frac{4,8}{16} = 0,3$ mol nguyên tử O. Do đó, $x : y : z = 0,6 : 1,8 : 0,3$; $x : y : z = 2 : 6 : 1$.

Công thức của chất là C_2H_6O.

Bài toán. Khi đốt cháy 112 *ml* một chất khí thì thu được 448*ml* khí cacbonic và 0,45*g* nước. Tỉ khối của chất khí theo hiđro là 29 (điều kiện chuẩn). Tìm công thức phân tử của nó.

Giải. Chúng ta xác định khối lượng phân tử của khí :

$$M = 2D_{H_2} = 2.29 = 58.$$

Chúng ta tìm khối lượng của 112 *ml* khí :

Thể tích của 58*g* khí là 22400*ml*

\- - *xg* - 112 *ml*

$$x = \frac{58.112}{22400} = 0,29g.$$

Chúng ta xác định lượng cacbon và hiđro trong 112 *ml* khí ban đầu :

12*g* cacbon tạo thành 22400*ml* khí cacbonic

xg - - 448 *ml* - -

$$x = \frac{12.448}{22400} = 0,24g$$

2*g* hiđro tạo thành 18*g* H_2O

yg - - 0,45*g* H_2O

$$y = \frac{2.0,45}{18} = 0,05g.$$

Tổng các khối lượng cacbon và hiđro trong khí đem đốt là 0,24*g* + 0,05*g* = 0,29*g*. Có nghĩa chất khí chỉ gồm C và H. Công thức của chất khí là : C_xH_y.

$$x : y = \frac{0,24}{12} : \frac{0,05}{1}$$

$$x : y = 0,02 : 0,05 = 1 : 2,5.$$

Công thức đơn giản nhất là $CH_{2,5}$ (M = 14,5). Khối lượng phân tử của chất khí ban đầu là 58. Công thức thực của chất khí là : $(CH_{2,5})_4 = C_4H_{10}$ (butan).

Bài toán. Khi cho 20*l* hỗn hợp không khí và etilen (ở điều kiện chuẩn) đi qua brom, thì khối lượng của hỗn hợp phản ứng tăng lên 21*g*. Hãy gọi tên các chất điều chế được do phản ứng và tìm khối lượng của chúng. Xác định hàm lượng phần trăm của etilen trong hỗn hợp khí.

Giải. Chỉ có etilen tham gia phản ứng với brom :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + Br_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

$$28 \qquad\qquad 188$$

Kết quả của phản ứng là điều chế được etilen bromua. Chúng ta hãy xác định khối lượng của nó. Độ tăng khối lượng của hỗn hợp phản ứng tương ứng với lượng etilen được hấp thụ từ hỗn hợp.

28*g* etilen tạo thành 188*g* etilen bromua

21*g* – – *x*g – –

$$x = \frac{21.188}{28} = 141g.$$

Khối lượng etilen bromua được tạo thành là 141*g*.

Chúng ta xác định thể tích etilen được hấp thụ từ tỉ lệ thức :

28*g* chiếm thể tích 22,4*l*

21*g* – – *xl*

$$x = \frac{21.22,4}{28} = 16,8l.$$

Tìm hàm lượng thể tích etilen trong hỗn hợp không khí :

20*l* là 100%

16,8*l* là y%

$$y = \frac{16,8.100}{20} = 84\%.$$

Bài toán. Cần bao nhiêu lít oxi để đốt cháy hoàn toàn 3*l* hỗn hợp metan và etan, tỉ khối của hỗn hợp theo không khí bằng 0,6.

Giải. Chúng ta xác định khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp :

$$\overline{M} = 29.0,6 = 17,4.$$

Xác định phần *mol* của metan và etan trong hỗn hợp. Chúng ta kí hiệu phần *mol* của metan là x, khi đó phần *mol* của etan sẽ là $1 - x$. Chúng ta lập phương trình :

$$16x + 30(1 - x) = 17,4,$$

16 là khối lượng phân tử của metan, còn 30 là khối lượng phân tử của etan. Sau khi giải phương trình này, chúng ta thu được $x = 0,9$. Có nghĩa là hỗn hợp chứa 0,9 *mol* metan và 0,1 *mol* etan.

Trong 3*l* hỗn hợp tương ứng có 2,7*l* metan và 0,3*l* etan.

Chúng ta viết các phương trình phản ứng đốt cháy các khí tạo thành hỗn hợp :

$$\underset{22,4}{CH_4} + \underset{2.22,4}{2O_2} = CO_2 + 2H_2O,$$

$$\underset{22,4}{C_2H_6} + \underset{3,5.22,4}{3\frac{1}{2}\,O_2} = CO_2 + H_2O.$$

Xác định lượng oxi cần thiết để đốt cháy hỗn hợp đó :

để đốt cháy 22,4*l* metan cần 44,8*l* O_2

" " " 2,7*l* " " *xl* O_2

$$x = \frac{2,7.44,8}{22,4} = 5,4l,$$

để đốt cháy 22,4*l* etan cần 78,4*l* O_2

" " " 0,3*l* " " *yl* O_2

$$y = \frac{0,3.78,4}{22,4} = 1,05l.$$

Như vậy, để đốt cháy 3*l* hỗn hợp metan và etan cần 6,45*l* oxi.

Bài toán. Viết công thức cấu trúc của các đồng phân của olefin có công thức phân tử C_5H_{10}.

Giải. Để viết công thức cấu trúc của các đồng phân hiđrocacbon không no tốt nhất nên xuất phát từ các đồng phân của các hiđrocacbon no tương ứng. Pentan có thể có ba đồng phân :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

n-pentan

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

isopentan

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

tetrametylmetan

Tetrametylmetan không thể chuyển thành hiđrocacbon không no. Chỉ có công thức của *n*-pentan và isopentan là thuận tiện cho việc đưa ra công thức của các đồng phân olefin C_5H_{10}. Olefin C_5H_{10} có năm đồng phân :

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_3$$

$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2$$

Bài toán. Làm thế nào để chuyển etyletilen thành đimetyletilen

($CH_2=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$) ?

Giải. Chúng ta nhớ lại tính chất của các hiđrocacbon không no. Ở đây có thể nhờ phản ứng cộng hợp thành phản ứng tách hiđro halogenua. Sự kết hợp hiđro halogenua vào các hiđrocacbon không no xảy ra theo quy tắc Maccôpnicôp, còn sự tách hiđro halogenua ra khỏi các dẫn xuất halogen xảy ra theo quy tắc Zaixep :

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 + HBr \rightarrow CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_3.$$

$$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{Dd KOH trong rượu}}$$

$$\rightarrow HBr + CH_3-CH=CH-CH_3.$$

NHỮNG BÀI TOÁN TỰ GIẢI

1. Tìm công thức phân tử của chất chứa 93,75% cacbon và 6,25% hiđro, nếu tỉ khối hơi của nó theo không khí bằng 4,41.

   Trả lời : $C_{10}H_8$.

2. Tìm công thức phân tử của chất gồm 54,40% cacbon 36,40% oxi, 9,10% hiđro, nếu tỉ khối hơi của nó theo hiđro bằng 44.

   Trả lời : $C_4H_8O_2$.

3. Tìm công thức phân tử của chất, nếu khi đốt cháy 3,2*g* chất đó, thì tạo thành 9,9*g* khí cacbonic và 4,5*g* nước. Tỉ khối hơi của chất này theo hiđro bằng 64.

   Trả lời : C_9H_{20}.

4. Khi đốt cháy 2,3*g* của một chất, thì tạo thành 4,4*g* khí cacbonic và 2,7*g* nước. Tỉ khối hơi của chất này theo không khí là 1,59. Tìm công thức phân tử của nó.

   Trả lời : C_2H_6O.

5. Viết công thức cấu trúc của tất cả các đồng phân của pentan và hexan

6. Cần một thể tích không khí là bao nhiêu để đốt cháy 10*kg* heptan ? Thể tích không khí được lấy ở điều kiện chuẩn.

Trả lời : 118m^3.

7. Cần bao nhiêu lít không khí lấy ở điều kiện chuẩn để đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp gồm 10*mol* etan, 32*g* metan và 40*l* propan ?

Trả lời : 5368*l*.

8. Cho 92*g* rượu etylic đi qua nhôm oxit đốt nóng, kết quả thu được 40*l* etilen ở điều kiện chuẩn. Hỏi hiệu suất của etilen tính bằng phần trăm so với lượng lí thuyết là bao nhiêu ?

Trả lời : 89,2%.

9. Để loại nước khỏi rượu etylic kĩ thuật, người ta đun sôi nó với canxi cacbua. Hỏi cần cho bao nhiêu gam CaC_2 vào bình, nếu trong bình chứa 50*ml* rượu etylic kĩ thuật 96%, rượu này có khối lượng riêng 0,8*g*/*ml* ?

Trả lời : 28,4*g*.

10. Qua một số giai đoạn hóa học trung gian làm thế nào điều chế được etilenglicol từ metan ?

11. Cần cho vào thiết bị phản ứng bao nhiêu kilogam fomalin 40% và dung dịch amoniac 25% để điều chế nhựa phenolfomanđehit từ 94*kg* phenol, nếu trong sản xuất người ta lấy phenol, fomanđehit và amoniac theo tỉ lệ 1 : 1 : 13 ?

Trả lời : 75 *kg* fomalin, 884*kg* dung dịch amoniac 25%.

12. Cần lấy bao nhiêu mét khối axetilen và nước để điều chế 45 *tấn* anđehit axetic 98% theo phản ứng Cutrerôp ?

Trả lời : 22451m^3 axetilen, 18,04m^3 nước.

13. Làm thế nào điều chế được axeton từ metan qua một số chuyển hóa hóa học trung gian ?

14. Có thể điều chế được bao nhiêu tấn axit axetic băng từ 100 tấn canxi cacbua kĩ thuật chứa 40% tạp chất.

Trả lời : 90 tấn.

15. Cho 18*g* glucozơ lên men, sau đó dùng nước vôi trong chứa 7,4*g* $Ca(OH)_2$ hấp thụ toàn bộ khí cacbonic thoát ra. Dung dịch hấp thụ còn trong suốt hay không, hay trong nó xuất hiện kết tủa ?

Trả lời : trong suốt.

16. Làm thế nào điều chế được polixtirol từ metan qua một số giai đoạn chuyển hóa ?

17. Làm thế nào điều chế được rượu bậc ba từ rượu isobutylic bậc nhất ? Viết sơ đồ của quá trình xảy ra khi đó.

18. Từ etilen làm thế nào điều chế được este etylic của axit propionic ?

19. Viết công thức của metyletylisopropylmetan và gọi tên nó theo danh pháp quốc tế.

20. Viết phương trình phản ứng giữa isobutilen và hiđro bromua. Giải thích quy tắc Maccôpnicôp như thế nào ?

21. Cho các dung dịch của bốn chất hữu cơ : tinh bột, glucozơ, protein và axit axetic. Có thể xác định mỗi chất bằng những phản ứng đặc trưng nào ?

22. Từ các chất vô cơ làm thế nào để điều chế được este etylic của axit axetic ?

23. Viết công thức của hiđrocacbon, biết rằng khi đốt cháy nó thì tạo thành khí cacbonic với thể tích 3 lần lớn hơn so với khi đốt cháy metan.

24. Cần lấy oxi với thể tích là bao nhiêu để đốt cháy 1 *kg* heptan ?

Trả lời : 2464l.

25. Viết công thức cấu tạo của các dẫn xuất halogen có thành phần C_4H_9Cl, $C_5H_{10}Cl_2$.

26. Viết công thức cấu tạo của hiđrocacbon có tỉ khối theo hiđro là 27. Nó kết hợp được với brom. Hãy viết phản ứng đó.

27. Từ metan làm thế nào để điều chế etyl bromua ?

28. Khi cho lượng dư natri tác dụng với dung dịch rượu propylic trong toluen, thoát ra 112 *ml* hiđro (ở điều kiện chuẩn). Hỏi trong dung dịch có bao nhiêu gam rượu propylic ?

Trả lời : 0,6 *g*.

29. Từ canxi cacbua làm thế nào điều chế được este etylic của axit aminoaxetic ?

30. Khi cho glucozơ lên men thì điều chế được 230*g* rượu. Hỏi lúc đó có bao nhiêu khí cacbonic thoát ra ? Nó chiếm thể tích là bao nhiêu ở điều kiện chuẩn ?

Trả lời : 112 l.

31. Thêm dư axit clohiđric vào axit aminoaxeic, rồi cô dung dịch đến khô. Hòa tan bã rắn trong nước, rồi thêm dư dung dịch kiềm natri. Khi đó những chuyển hóa nào đã xẩy ra với axit aminoaxetic ?

32. Hãy gọi tên các polime thiên nhiên và tổng hợp mà anh hay chị đã biết. Viết công thức cấu trúc các ô cơ sở của chúng.

33. Dung dịch nước của các axit β - aminopropilic và α - aminosucxinic có phản ứng gì (trung tính, axit hoặc kiềm) ? Tại sao ?

34. Từ metan có thể điều chế được cao su butanđien hay không ? Nếu được, thì hãy viết sơ đồ phản ứng.

35. Làm thế nào phân biệt dầu thực vật với dầu khoáng ?

36. Từ etilen làm thế nào để điều chế được vinylclorua ? Viết phản ứng trùng hợp vinylclorua.

37. Từ 1,4 - butanđiol làm thế nào để điều chế được 1,4 - đibrom buten - 2 ?

38. Viết phương trình phản ứng giữa metylamin và axit axetic, rồi sau đó giữa sản phẩm thu được với kiềm.

39. Làm thế nào tách riêng được hỗn hợp benzen, phenol và anilin mà không chưng cất hỗn hợp đó.

40. Thêm dư nước brom vào dung dịch nước của phenol. Khi đó xuất hiện 6,62*g* kết tủa trắng. Hỏi có bao nhiêu phenol chứa trong dung dịch ?

Trả lời : 1,88 g.

NHỮNG BÀI TOÁN THI TUYỂN

1. Muối bromua kim loại chứa 89,88% brom.

Xác định đương lượng khối của kim loại.

Trả lời : 9g/mol.

2. Xác định đương lượng khối của nguyên tố, nếu đốt cháy 1*g* nguyên tố này tạo ra 2,29 *g* oxit của nó.

Trả lời : 6,2 g/mol.

3. Kim loại đioxit chứa 34,81% oxi. Tính khối lượng nguyên tử của kim loại.

Trả lời : 54,94.

4. Xác định đương lượng khối của kim loại biết rằng khi hòa tan 1*g* oxit kim loại đó vào axit sunfuric cho 1,37 *g* muối sunfat.

Trả lời : 100,1 g/mol

5. Khi cho 5*g* muối cacbonat của một kim loại tác dụng với axit nitric tạo thành 8,2 *g* muối nitrat của kim loại đó. Xác định đương lượng khối của kim loại.

Trả lời : 20g/mol

6. Xác định đương lượng khối của propan trong phản ứng đốt cháy nó.

Trả lời : 2,2g/mol.

7. Xác định thành phần % thể tích của hỗn hợp khí gồm CO và CO_2, biết tỉ khối của hỗn hợp so với hiđro là 21,2.

Trả lời : 10% CO, 90% CO_2.

8. Cho 60 *ml* hỗn hợp chứa 20% hiđro, 20% oxi về thể tích, còn lại là nitơ. Sau khi làm nổ, đưa hỗn hợp sản phẩm về điều kiện ban đầu. Tính thành phần % hỗn hợp sau khi nổ.

Trả lời : 85,71% N_2 và 14,29% O_2

9. Xác định tỉ khối so với hiđro của hỗn hợp khí gồm các chất có tỉ lệ thể tích sau :

butan : propan : etan : metan = 1 : 2 : 3 : 4.

Trả lời : 15.

10. Tính hàm lượng % của cacbon monooxit trong hỗn hợp với oxi, biết rằng 48 *ml* hỗn hợp khí sau khi đốt cháy cacbon monooxit giảm đi 6 *ml*

Trả lời : 25%.

11. Tính thể tích oxi cần để đốt cháy hoàn toàn $1m^3$ các khí sau : a) etan, b) etilen, c) axetilen.

Trả lời : a)$3,5m^3$; b) $3m^3$, c) $2,5\ m^3$.

12. Thêm 150 *ml* oxi vào 100 *ml* hỗn hợp gồm metan, hiđro và nitơ. Sau phản ứng, thể tích hỗn hợp là 86*ml*. Khi cho sản phẩm phản ứng qua dung dịch NaOH thể tích giảm còn 22*ml*.

Tính thành phần theo thể tích của hỗn hợp khí ban đầu.

Trả lời : 64% CH_4 , 24% H_2 , 12% N

13. Có thể thu được bao nhiêu lít oxi ở 19°C, 103,7 kPa (1 Pa = 0,987 . 10^{-5} *atm*) từ 49*g* $KClO_3$?

Trả lời : 14 lít

14. Khi cho 4,1 *g* hợp kim nhôm - silic tác dụng với axit sunfuric thấy thoát ra 3,36 lít hiđro, còn khi hòa tan cũng lượng hợp kim đó trong kiềm thấy thoát ra 5,6 lít hiđro (các thể tích được đo ở đ.k.t.c). Xác định thành phần % các hợp kim.

Trả lời : 34,15% Si, 65,85% Al.

15. Cho 1,47*g* $K_2Cr_2O_7$ tác dụng với kali iođua đã được axit hóa bằng axit sunfuric. Hỏi có bao nhiêu gam iot được tạo thành ?

Trả lời : 3,81 *g*

16. Hỗn hợp khí gồm 3 thể tích hiđro , 1 thể tích nitơ. Cho hỗn hợp này qua thiết bị tiếp xúc, 72% hiđro chuyển thành amoniac. Xác định thành phần % thể tích của hỗn hợp khí khi đi ra khỏi thiết bị tiếp xúc.

Trả lời : 56,25% NH_3, 32,81% H_2, 10,94% N_2.

17. Từ 300 *ml* không khí đã ozon hóa, sau khi phân hủy ozon chứa trong đó thấy thành 312 *ml* khí. Xác định % khối lượng ozon trong không khí đã ozon hóa.

Trả lời : 8%.

18. Khi đốt cháy một lượng metan, tiêu tốn 200 *ml* oxi đã ozon hóa chứa 25% ozon. Tính thể tích khí CO_2 được tạo thành.

Trả lời : 110 *ml*

19. 1m^3 cacbon đioxit ở 27^oC , áp suất 5 *atm* có khối lượng bao nhiêu ?

Trả lời : 8,94 kg.

20. Trong 1 bình kín chứa 195 kg oxi ở 3°C áp suất 1,4 *atm*. Tính khối lượng clo trong một thể tích bằng như thế nếu nhiệt độ của khí là 11°C , áp suất là 2,5 *atm*.

Trả lời : 751 *g*.

21. Thêm 3,34 *g* $KBrO_3$ vào dung dịch kali bromua đã axit hóa bằng H_2SO_4. Có bao nhiêu gam brom được tạo thành ?

Trả lời : 9,59*g*.

22. Có bao nhiêu lít clo (đktc) được tạo thành khi cho 3,95 *g* kali pemanganat tác dụng với axit clohiđric dư ?

Trả lời : 1,4 *lít*

23. Tính khối lượng của 1 lít các khí ở đktc :

a) hiđro, b) oxi, c) metan, d) cacbon đioxit, e) lưu huỳnh đioxit.

Trả lời : a) 0,089*g* , b) 1,429*g*, c) 0,714*g* , d) 1,964*g*, e) 2,857*g*.

24. Ở nhiệt độ nào thể tích của chất khí bằng 5 lít, nếu ở 7^oC thể tích của khí đó là 4 lít. Áp suất không thay đổi.

Trả lời : 77^oC.

25. Tìm công thức phân tử của chất chứa 77,4% cacbon, 7,5% hiđro, 15,1% nitơ.

Tỉ khối hơi của nó so với không khí bằng 3,21.

Trả lời : C_6H_7N.

26. Xác định tỉ khối so với hiđro của hỗn hợp khí chứa 10% oxi, 40% CO_2 và 50% nitơ theo thể tích.

Trả lời : 17,4.

27. Tỉ khối so với hiđro của hỗn hợp khí nitơ – hiđro là 4,25. Xác định thành phần % theo thể tích của hỗn hợp.

Trả lời : 75% H_2, 25% N_2.

28. Để điều chế bari sunfat người ta cho natri sunfat tác dụng với bari clorua, với lượng Na_2SO_4 cần thiết nhỏ hơn lượng $BaCl_2$ là 20*g*. Tính khối lượng $BaCl_2$.

Trả lời : 63*g*

29. Cần trộn lẫn kali clorua và canxi clorua theo tỉ lệ khối lượng như thế nào để từ 1,5 *g* hỗn hợp này thu được 3,524*g* bạc clorua ?

Trả lời : KCl : $CaCl_2$ = 1 : 2.

30. Tính thành phần của hỗn hợp khí gồm cacbon monooxit, hiđro, metan và oxi, nếu biết rằng 80*ml* hỗn hợp khí sau khi nổ và đưa về điều kiện ban đầu chiếm thể tích 42*ml*

và thể tích cacbon monooxit, hiđro và metan trong hỗn hợp khí có tỉ lệ : 1 : 2 : 3.

Trả lời : 50% CO, 10% H_2 , 15% CH_4 ,70% O_2.

31. Cho một lượng dư dung dịch kiềm kali vào dung dịch chứa 8,84 *g* hỗn hợp sắt sunfat và nhôm sunfat. Kết tủa được lọc và nung. Khối lượng chất rắn thu được là 0,8 *g* . Xác định hàm lượng mỗi muối trong dung dịch đầu.

Trả lời : 2 *g* $Fe_2(SO_4)_3$, 6,84 *g* $Al_2(SO_4)_3$.

32. Khi nung chảy 213 *g* hỗn hợp silic đioxit và xôđa, khối lượng của hỗn hợp giảm đi 39,6 *g* . Xác định thành phần hỗn hợp trước và sau khi nung, nếu cho hỗn hợp thu được tác dụng với axit sunfuric có thoát ra CO_2.

Trả lời : 54 *g* SiO_2 , 159*g* Na_2CO_3, 109,8 *g* Na_2SiO_3, 63,6*g* Na_2CO_3.

33. Khi oxi hóa amoniac có xúc tác platin và hấp thụ khí nitrozo thường tiêu tốn 1,75% nitơ. Xác định thể tích (đktc) amoniac cần thiết để điều chế 500 kg dung dịch axit nitric 63%.

Trả lời : 114 m^3

34. Độ cứng cacbonat của nước bằng 40 *mđlg/l* . Để kết tủa hỗn hợp canxi cacbonat và magie hiđroxit từ 5 lít nước đã tiêu tốn 9,6 *g* kiềm natri. Xác định hàm lượng canxi và magie hiđrocacbonat trong 5 lít nước.

Trả lời : 12,96 *g* $Ca(HCO_3)_2$ và 2,92 *g* $Mg(HCO_3)_2$.

35. Khi chế hóa 0,5 *g* hợp kim đồng – nhôm bằng một lượng dư kiềm natri thấy thoát ra 560 *ml* hiđro (đktc). Xác định thành phần % của hợp kim.

Trả lời : 90% Al, 10% Cu.

36. Khi nung chảy 2,11 *g* nhôm oxit với xođa dư tạo thành 2*g* hợp kim . Xác định thành phần phần trăm của hợp kim.

Trả lời : 20,5% $NaAlO_2$, 79,5% Na_2CO_3.

37. Khi đun nóng 13,52*g* hỗn hợp canxi cacbonat và canxi hiđrocacbonat tạo thành 896*ml* cacbon đioxit (đktc). Xác định thành phần của hỗn hợp.

Trả lời : 5,52g K_2CO_3, 8g $KHCO_3$.

38. Xác định thành phần hỗn hợp thu được khi nung 7*g* mạt sắt với 6*g* bột lưu huỳnh.

Trả lời : 11*g* FeS, 2*g* S.

39. Xác định độ cứng chung của nước, biết 5 lít nước chứa 0,95*g* $MgCl_2$, 2,22 *g* $CaCl_2$, 0,73 *g* $Mg(HCO_3)_2$ và 2,43 *g* $Ca(HCO_3)_2$.

Trả lời : 20 *mđlg/l*.

40. Xác định lượng natri oxit cần hòa tan trong 253,5 *g* nước để thu được dung dịch NaOH 20% .

Trả lời : 46,5 *g*

41. Xác định nồng độ mol của dung dịch axit nitric 56,68%, d = 1,365 g/cm^2

Trả lời : 1,22 M.

42. Độ cứng cacbonat của nước bằng 28 *mđlg/l* . Khi cho 11,2*g* kiềm kali tác dụng với 5 lít nước thoát ra 5,74*g* hỗn hợp canxi cacbonat và magie hiđroxit. Xác định thành phần của kết tủa.

Trả lời : 4 *g* $CaCO_3$ và 1,74 *g* $Mg(OH)_2$.

43. Xác định thể tích dung dịch axit sunfuric 70% (d = 1,617 g/cm^2) cần để sản xuất sunpephotphat đơn từ 2100 kg apatit chứa 4% tạp chất không tác dụng với axit sunfuric.

Trả lời : 1,212 m^3.

44. Để trung hòa 0,6 lít dung dịch axit clohiđric 0,2 *N* cần 10,56 *g* hỗn hợp kali hiđrocacbonat và natri hiđrocacbonat. Xác định thành phần hỗn hợp.

Trả lời : 3 *g* $KHCO_3$, 7,56 *g* $NaHCO_3$.

45. Khi chế hóa 8,3 *g* kali clorua và natri clorua bằng axit sunfuric thu được 9,8 *g* hỗn hợp kali sunfat và natri sunfat. Xác định thành phần hỗn hợp trước và sau khi chế hóa.

Trả lời : 5,96*g* KCl và 2,34*g* NaCl ,

6,96 *g* K_2SO_4 và 2,84*g* Na_2SO_4.

46. Khi nung 182*g* hỗn hợp kali nitrat và natri nitrat thoát ra 22,4 lít oxi (đktc). Xác định thành phần hỗn hợp.

Trả lời : 75,75 *g* KNO_3 , 106,25*g* $NaNO_3$.

47. Cho 200 *g* dung dịch brom trong nước vào dung dịch chứa 39,84*g* kali iođua. Iot tạo thành được tách ra và cô cạn dung dịch. Khối lượng khan của chất còn lại là 36,08 *g*. Xác định nồng độ % của brom trong nước và thành phần của chất khan còn lại.

Trả lời : 3,2 % , 26,56 *g* KI và 9,52*g* KBr.

48. Xác định lượng tinh thể hiđrat liti clorua LiCl . H_2O được kết tinh khi làm lạnh 860 *g* dung dịch bão hòa ở 80°C đến 10°C (độ tan của liti clorua khan ở 80°C bằng 115*g*, ở 10°C bằng 72*g*).

Trả lời : 352 *g*.

49. Xác định nồng độ mol của dung dịch axit clo hiđric 18% , $d = 1,089\ g/cm^2$.

Trả lời : 5,34 M.

50. Xác định lượng nước cần để hòa tan 80,5 *g* muối Glaube Na_2SO_4 . 10 H_2O để thu được dung dịch natri sunfat 7,1%.

Trả lời : 419,5 *g*.

51. Cho 2 lít (đktc) khí có chứa khí sunfurơ đi qua dung dịch đã axit hóa chứa 632 *mg* kali pemanganat. Xác định hàm lượng % (theo thể tích) của khí sunfurơ trong hỗn hợp nếu tất cả kali pemanganat phản ứng hết.

Trả lời : 11,2%.

52. Khi chế hóa 2*g* canxi florua bằng axit sunfuric đặc, thoát ra lượng hiđro florua đủ để tác dụng với silic đioxit tạo thành 140 *ml* silic tetra florua (đktc). Xác định xem có bao nhiêu % canxi florua đã phản ứng.

Trả lời : 48,75%.

53. Khi hòa tan 52,95 *g* hợp kim của canxi với photpho trong axit clohiđric, thu được 16,8 lít khí có tỉ khối so với hiđro bằng 10,6. Xác định thành phần % của các hỗn hợp trước và sau khi nung.

Trả lời : 73,65% Ca và 26,35% P, 22,66% Ca và 77,34 % Ca_3P_2.

54. Cho dung dịch chứa 33,6 *g* kiềm kali vào dung dịch chứa 44,1 *g* axit photphoric. Hãy xác định xem những muối nào được tạo thành và với lượng bao nhiêu ?

Trả lời : 26,1 *g* K_2HPO_2 và 40,8*g* KH_2PO_4 .

55. Đốt cháy 8,96 *lít* (đktc) hỗn hợp metan và etan, rồi cho hỗn hợp khí thu được qua dung dịch kiềm kali tạo thành 200 *ml* dung dịch kali cacbonat 2,6M. Xác định thành phần % của hỗn hợp đầu.

Trả lời : 70% CH_4 , 30% C_2H_6.

56. Xác định thể tích hỗn hợp oxi - ozon, có tỉ khối so với hiđro là 18,56, cần để đốt cháy 6 lít etan.

Trả lời : 18 *lít*.

57. Xác định thể tích (đktc) amoniac bay ra khi đun nóng 570,86 *g* dung dịch bão hòa ở 10^oC đến 50^oC . Độ tan của amoniac ở 50^oC bằng 22,9 *g* , ở 10° C bằng 67,9 *g*.

Trả lời : 201,6 *lít*.

58. Xác định các thể tích của dung dịch axit nitric 8M và 1M để pha chế 350 *ml* dung dịch 3*M*.

Trả lời : 100 *ml* dung dịch 8*M*, 250 *ml* dung dịch 1*M*.

59. Khi hòa tan kali peoxit K_2O_4 vào nước tạo thành kiềm kali và oxi thoát ra. Xác định lượng nước cần hòa tan 213 *g* kali peoxit để thu được dung dịch kiềm kali 22,4%.

Trả lời : 609*g*.

60. Xác định nồng độ % của dung dịch axit sunfuric 8M. Khối lượng riêng của dung dịch bằng $1,44 g/cm^3$.

Trả lời : 54,44%.

61. Xác định lượng nước cần để hòa tan 45,5 *g* natri oxit, thu được dung dịch kiềm natri 20%.

Trả lời : 253,5 *g*.

62. Hòa tan 5,2 *g* hợp kim của sắt với sắt sunfua tiêu tốn hết 350 *ml* dung dịch axit clohiđric 0,4 M. Xác định hàm lượng % của sắt sunfua trong hợp kim.

Trả lời : 67,7%.

63. Nung nóng 67,2 m^3 cacbon monooxit với 150 kg kiềm natri. Xác định thành phần hỗn hợp thu được.

Trả lời : 87,18 HCOONa, 12,82% NaOH.

64. Khi chế hóa 33,3 *g* hỗn hợp canxi cacbonat và canxi hiđrocacbonat bằng axit sunfuric tạo thành 32,64 *g* canxi sunfat khan. Xác định thành phần hỗn hợp.

Trả lời : 9 *g* $CaCO_3$ và 24,3 *g* $Ca(HCO_3)_2$.

65. Khi chế hóa 4,64 *g* hỗn hợp natri cacbonat và natri hiđrocacbonat bằng axit sunfuric thu được 4,97 *g* natri sunfat khan. Xác định thành phần hỗn hợp.

Trả lời : 2,12 *g* Na_2CO_3 và 2,52 *g* $NaHCO_3$.

66. Khi hòa tan 13,6*g* hỗn hợp canxi cacbua và nhôm cacbua trong axit clohiđric, thoát ra 5,6 lít hỗn hợp (đktc) axetilen và metan. Xác định hàm lượng hai cacbua trong hỗn hợp.

Trả lời : 7,2 *g* Al_4C_3 và 6,4 *g* CaC_2.

67. Xác định thể tích clo (ở đktc) thoát ra khi chế hóa bằng axit clohiđric đặc 20*g* kali pemanganat có chứa 1,25% tạp chất không tan. Độ tan của clo trong axit clohiđric không đáng kể.

Trả lời : 7 *lít.*

68. Xác định lượng kali iođua kết tinh ra khi làm lạnh 657 *g* dung dịch bão hòa ở 80°C đến 20°C (Độ tan của kali iođua ở 80°C bằng 192 *g* và ở 20°C bằng 114*g*).

Trả lời : 108 *g*.

69. Xác định nồng độ đương lượng của dung dịch axit sunfuric 52,24% , khối lượng riêng của dung dịch bằng 1,49 g/cm^3.

Trả lời : 18*N*.

70. Xác định nồng độ phần trăm của dung dịch đồng sunfat thu được khi hòa tan 50*g* $CuSO_4 . 5H_2O$ trong 250 *g* dung dịch đồng sunfat 6,4%.

Trả lời : 16%.

71. Xác định lượng nước cần để pha loãng 300*g* dung dịch axit sunfuric 60%, để thu được dung dịch 20%.

Trả lời : 600*g*.

72. Trộn lẫn 30 *ml* hỗn hợp metan và etan với 120 *ml* oxi trong một bình kín. Sau khi đốt cháy và hấp thụ khí CO_2, hơi nước đưa thể tích khí về điều kiện ban đầu. Hỗn hợp khí trong bình làm tàn diêm bùng cháy, có thể tích 30 *ml*. Xác định thành phần hỗn hợp đầu.

Trả lời : 10 *ml* CH_4 , 20 *ml* C_2H_6.

73. Xác định nồng độ phần trăm của amoni hiđroxit trong dung dịch thu được khi hòa tan 67,2 lít amoniac (đktc) trong 495*g* dung dịch amoni hiđroxit 15,91%.

Trả lời : 33,65%.

74. Đốt cháy 60 *ml* hỗn hợp metan và oxi trong bình kín. Sau khi hấp thụ nước và khí CO_2, đưa khí còn lại về điều kiện

ban đầu. Khí này làm tàn diêm bùng cháy, có thể tích 15*ml*. Xác định thành phần % của hỗn hợp đầu.

Trả lời : 25% CH_4, 75% O_2.

75. Xác định nồng độ phần trăm của đồng sunfat trong dung dịch thu được khi hòa tan 25*g* $CuSO_4 . H_2O$ trong 375*g* nước.

Trả lời : 4%.

76. Xác định thể tích oxi có chứa 8% ozon cần để đốt cháy 20 lít butan.

Trả lời : 125 *lít*.

77. Xác định nồng độ mol của dung dịch axit sunfuric thu được khi pha loãng 50 *ml* dung dịch axit sunfuric 10*M* bằng 450 *ml* nước.

Trả lời : 1*M*.

78. Xác định thành phần % của hỗn hợp thu được khi nung 6*g* magie với 24*g* silic đioxit.

Trả lời : 55% SiO_2, 33,3% MgO và 11,7% Si.

79. Xác định thể tích amoniac (ở đktc) hòa tan trong 124,5 *g* nước để thu được dung dịch 17%.

Trả lời : 33,6 *lít*.

80. Xác định nồng độ mol của dung dịch axit sunfuric 73,8%, khối lượng riêng bằng 1,655 g/cm^3.

Trả lời : 12,46*M*.

PHỤ TRƯƠNG

TÌM RA CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

Số thứ tự nguyên tử	Tên gọi nguyên tố		Kí hiệu	Năm tìm ra	Tên người tìm ra nguyên tố	Tên nước tìm ra nguyên tố
	Tên Việt Nam	Tên Quốc tế				
1	2	3	4	5	6	7
NHÓM I						
1	Hiđro	Hydrogenium	H	1745	M. V. Lômônôxôp	Nga
					G. Cavendiso	Anh
3	Liti	Lithium	Li	1817	D. Aevetxơn	Thụy điển
11	Natri	Natrium	Na	1807	G. Devi	Anh
19	Kali	Kalium	K	1807	G. Devi	Anh
37	Rubiđi	Rubidium	Rb	1861	P. Bunzen và	Đức
					G. Kiêcxôp	
55	Xezi	Cesinum	Cs	1860	P. Bunzen	Đức
87	Franxi	Francium	Fr	1939	M. Peray	Pháp
29	Đồng	Cuprum	Cu	Từ thời cổ		
47	Bạc	Argentum	Ag	-		
79	Vàng	Aurum	Au	-		

1	2	3	4	5	6	7
			NHÓM II			
4	Berili	Berylium	Be	1798	N. Vôkelen	Pháp
12	Magie	Magnesium	Mg	1808	G. Devi	Anh
20	Canxi	Calcium	Ca	1808	G. Devi	Anh
38	Stronti	Strontium	Sr	1808	G. Đevi	Anh
56	Bari	Barium	Ba	1774	K. Sile	Thuỵ điển
				1808	G. Devi	Anh
88	Rađi	Rađium	Ra	1898	M. và P. Curi	Pháp
30	Kẽm	Zincum	Zn	Từ thời cổ		
31	Cađimi	Cadmium	Cd	1817	E. Stromâye	Đức
80	Thủy ngân	Hyđrargyrum	Hg	Từ thời cổ		
			NHÓM III			
5	Bo	Borum	B	1808	J. Gay Luyxăc, L. Tena	Pháp
13	Nhôm	Aluminium	Al	1827	F. Vêle	Đức
31	Gali	Galium	Ga	1875	P.E. Locôc đơ Boa-bodran	Pháp
49	Inđi	Indium	In	1863	A. Rixte và F. Rayxơ	Đức

Tiếp phụ trương

1	2	3	4	5	6	7
81	Tali	Thallium	Tl	1861	V.Crucxơ	Anh
21	Scandi	Scandium	Sc	1879	L.Ninxơn	Thụy điển
39	Ytri	Yttrium	Y	1794	I.Gadôlin	Phần lan
57	Lantan	Lanthanum	La	1839	K.Môxande	Thụy điển
58	Xeri	Cerium	Ce	1803	M.Claprôt	Đức
				1814	I.Beczeliut	Thụy điển
59	Prazeođim	Praseodymium	Pr	1885	K.Aue fon Venxbăc	Đức
60	Neođim	Neodymium	Nd	1885	K.Aue fon Venxbăc	Đức
61	Prometi	Promethium	Pm	1947	D.Marinxki	Hoa kỳ
					A.Glenđenin	
62	Samari	Samarium	Sm	1879	P.E. Lơcôcđơ Boabođran	Pháp
63	Ơrôpi	Europium	Eu	1901	E.Đơmacxây	Pháp
64	Gađôli	Gadolinium	Gd	1880	J.Marinhiac	Thụy sĩ
65	Tecbi	Terbium	Tb	1843	K. Môxande	Thụy điển
66	Đisprozi	Dysprosium	Dy	1886	P.E.Lơcôcđơ Boabôđran	Pháp
67	Honmi	Holimium	Ho	1879	P.Cleve	Thụy điển
68	Ecbi	Erbium	Er	1843	K.Môxande	Thụy điển
69	Tuli	Thulium	Tm	1879	PCleve	Thụy điển
70	Ytecbi	Ytterbium	Yb	1878	J.Marinhiac	Thụy sĩ

Tiếp phụ trương

1	2	3	4	5	6	7
71	Lutexi	Lutetium	Lu	1907	J.Urơben K.Aue fonm Venxbăc	Pháp Đức
89	Actini	Actinium	Ac	1899	A.Deberơnơ	Pháp
92	Uran	Uranium	U	1789	M.Claprôt	Đức
93	Neptuni	Neptunium	Np	1940	E. Mac-Milan, F. Abenxơn	Hoa kỳ
94	Plutoni	Plutonium	pu	1940	E.Mac-Milan. G.Xibogơ, D.Van G.Kennơđi	Hoa kỳ
95	Amerixi	Americium	Am	1944	G.Xibogơ G. Dơzemxơ, G.Mogen	Hoa kỳ
96	Curi	Curium	Cm	1944	G.Xibogơ G.Dơzemxơ A.Giocxô	Hoa kỳ
97	Beccơli	Berkelium	Bk	1949	G.Xibogơ A.Giocxô X.Tomxơn	Hoa kỳ
98	Califoni	Californium.	Cf	1940	X.Tomxơn, Đ.Xơtrit, A. Giocxô, G.Xibogơ	Hoa kỳ

Tiếp phụ trương

1	2	3	4	5	6	7
99	Ensteni	Einsteinium	Es	1953	A. Giocxô X. Tomxơn K. Kiêcginxơ G. Xibocgơ	Hoa kỳ
100	Fecmi	Fermium	Fm	1953	A. Giocxô X. Tomxơn K. Kiêcginxơ	Hoa kỳ
101	Menđelevi	Menđelevium	Md	1955	A. Giocxô A. Hacvây, A. Tsôppin X. Tomxơn, G. Xibogơ	Hoa kỳ
102	Giôliôti (Nobeli)*	Nobelium	No	1958	A. Giocxô. G. Xibogo và các cộng tác viên, G. H.Flerôp và các cộng tác viên	Hoa kỳ Liên xô
103	Lorenxi	Lowrensium	Lw	1961	A. Giocxô, K.Xikelandơ, D. Lacxơ, R. Latime.	Hoa Kỳ

*) Tên gọi còn đang tranh cãi, vì nguyên tố này do viện Vật lý Noben tìm ra hiện chưa được xác nhận.

1	2	3	4	5	6	7
			NHÓM IV			
6	Cacbon	Carbonium	C	Từ thời cổ		
14	Silic	Silicium	Si	1811	J. Gay Luxăc, L. Tena	Pháp
32	Gecmani	Germanium	Ge	1886	K. Vincle	Đức
50	Thiếc	Stannum	Sn	Từ thời cổ–		
82	Chì	Plumbum	Pb	–"–		
22	Titan	Titanium	Ti	1791	Đ. Mac–Grego	Anh
40	Ziconi	Zirconium	Zr	1824	I. Beczeliut	Thụy điển
72	Hafni	Hafnium	Hf	1922	D. Koxte, G. Hevesi	Đan mạch
90	Thori	Thorium	Th	1828	I. Beczeliut	Thụy điển
104	Cuasatovi	Kurtchatovium	Ku	1964	G. H.Flerôp và các cộng tác viên	Liên xô
			NHÓM V			
7	Nitơ	Nitrogenium	N	1772	D.Reteefo	Anh
15	Photpho	Photsphorus	P	1669	H.Brandơ	Đức
33	Asen	Arsenicum	As	Thời trung cổ		

1	2	3	4	5	6	7
51	Antimon	Stibium	Sb	Thời trung cổ		
83	Bitmut	Bismuthun	Bi	1529	G. Agricola	Đức
23	Vanađi	Vanađium,	V	1830	G. Xefoxtrem.	
					I. Beczeliut	Thuỵ điển
41	Niobi	Niobium	Nb	1801	N. Hetsot	Anh
73	Tantan	Tantalum	Ta	1802	A. Ekebecgo	Thuỵ điển
91	Protactini	Protactinium	Pa	1917	O. Gan, L.Mâytơne	Đức
			NHÓM VI			
8	Oxi	Oxygenium	O	1772	K. Sile	Thuỵ điển
				1774	J. Pristôli	Anh
16	Lưu huỳnh	Sulfur	S	Từ thời cổ		
17	Selen	Selenium	Se	1817	I. Beczeliut	Thuỵ điển
52	Telu	Tellurium	Te	1782	F. Mule fon. Râykenstâyno	Đức
84	Poloni	Polonium	Po	1898	M. và P. Curi	Pháp
24	Crom	Chromium	Cr	1797	N. Vokelen	Pháp
42	Molipđen	Molyđenum	Mo	1778	K. Sile	Thuỵ điển
74	Vonfram	Wolfram	W	1781	K. Sile	Thuỵ điển

Tiếp phụ trương

1	2	3	4	5	6	7
NHÓM VII						
9	Flo	Fluorum	F	1886	A. Muacxan	Pháp
17	Clo	Chlorum	Cl	1774	K. Sile	Thụy điển
35	Brom	Bromum	Br	1826	A. Balarơ	Pháp
53	Iot	Iođum	I	1811	B. Cuôctoa	Pháp
85	Atatin	Astatine	At	1940	E. Xegre D. Coxen, K. Meckenzi	Hoa kỳ
25	Mangan	Manganum	Mn	1774	K. Sile, Iu. Gan	Thụy điển
43	Tecnexi	Technetium	Tc	1939	E. Xegre, K. Pere	Đức
75	Reni	Rhenium	Re	1925	V. và I. Nôtđac	Hoa kỳ
NHÓM VIII						
2	Henli(*)	Helium	He	1895	V.Ramzai, P. Cleve	Anh
10	Neon	Neon	Ne	1898	V.Ramzai, M.Travecxơ	Anh
18	Agon	Argon	Ar	1894	V.Ramzai, R. Rơlây	Anh

(*) Được tìm ra trên mặt trời bằng phương pháp quang phổ năm 1868, năm 1895 được tách ra từ khoáng cleveit.

1	2	3	4	5	6	7
36	Kripton	Krypton	Kr	1898	V. Ramzai M. Travecxơ	Anh
54	Xenon	Xenon	Xe	1898	V. Ramzai M. Travecxơ	Anh
86	Rađon	Rađon	Rn	1900	E. Rơzefo. A. Đơbierơ, F. Xôđi	Anh
26	Sắt	Ferrum	Fe	Từ thời cổ		
27	Coban	Cobaltum	Co	1735	G. Brantơ	Thụy điển
28	Niken	Nickelum	Ni	1751	A. Cronstet	Đức
44	Ruteni	Ruthenium	Ru	1843	K. K.Clauxơ	Nga
45	Rođi	Rhođium	Rh	1804	V. Vonlactơn	Anh
46	Palađi	Palladium	Pd	1803	V. Vonlactơn	Anh
76	Osmi	Osmium	Os	1804	X.Tennantơ	Anh
77	Iriđi	Iridium	Ir	1804	X.Tennantơ	Anh
78	Platin	Platinum	Pt	Thời trung cổ		

HỆ THỐNG ĐƠN VỊ QUỐC TẾ SI

Đại lượng	Đơn vị đo	Kí hiệu tắt của đơn vị	Quy mô đơn vị
1	2	3	4
ĐƠN VỊ CƠ BẢN			
Độ dài	Mét	m	
Khối lượng	Kilogam	kg	
Thời gian	Giây	s	
Cường độ dòng điện	Ampe	A	
Nhiệt độ nhiệt động lực	Độ Kenvin	K	
Cường độ sáng	Candela	cd	
ĐƠN VỊ PHỤ			
Góc phẳng	Radian	rad	
Góc khối	Stêradian	sr	
ĐƠN VỊ DẪN XUẤT			
Diện tích	Mét vuông	m^2	(1m). (1m)
Thể tích	Mét khối	m^3	(1m) . (1m) . (1m)
Khối lượng riêng (khối lượng thể tích)	Kilogam trên mét khối	kg/m^3	(1kg) : (m^3)

Tiếp trang trên

1	2	3	4
Lực (trọng lực nói riêng - trọng lượng)	Niutơn	N	(1kg) . (1m) : 1(s^2)
Trọng lượng riêng	Niutơn trên mét khối	N/m^3	(1N) : ($1m^3$)
Công, năng lượng	Jun	J	(1N) : (1m)
Công suất	Oát	W	(1J) : (1s)
Áp suất	Niutơn trên mét vuông	N/m^2	(1N) : ($1m^2$)
Nhiệt lượng, thế nhiệt động lực (nội năng, entanpi v..v..)	Jun	J	(1N) . (1m)
Nhiệt lượng riêng (của một phản ứng hóa học, của một sự dịch pha), nội năng riêng, entanpi riêng	Jun trên kilogam	J/kg	(1J) : (1kg)
Nhiệt dung của hệ	Jun trên độ Kenvin	J/K	(1J) : (1K)
Hằng số khí	Jun trên kilogam-độ Kenvin	J/(kg.K)	(1J) : (1kg) . (1K)
Liều lượng hấp thụ bức xạ (năng lượng được hấp thụ bởi một đơn vị khối lượng chất được chiếu tia)	Jun trên kilogam	J/kg	(1J) : (1kg)
Cường độ bức xạ ion hóa	Oát trên mét vuông	W/m^2	(1W) : ($1m^2$)
Hoạt tính của chất phóng xạ (số tác dụng phân rã trong đơn vị thời gian)	Giây lũy thừa trừ một	1/s	1 : (1s)
Bức xạ ngoài của chất phóng xạ (số tiểu phân hoặc số lượng tử trong đơn vị thời gian)	Giây lũy thừa trừ một	1/s	1 : (1s)

ĐỘ TAN CỦA CÁC MUỐI VÀ BAZƠ TRONG NƯỚC (T - Chất tan, I - Chất ít tan, K - Chất thực tế không tan ; Gạch ngang - Chất không tồn tại hoặc bị nước phân hủy)

Anion	CATION																			
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Cu^{2+}	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Cl^-	T	T	T	T	T	K	T	T	T	T	T	T	T	T	I	-	T	T	T	T
Br^-	T	T	T	T	T	K	T	T	T	T	T	I	T	T	I	-	T	T	T	T
I^-	T	T	T	T	-	K	T	T	T	T	T	K	T	T	K	-	T	K	-	T
NO_3^-	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	-	T	T	T	T	T	T
CH_3COO^-	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	-	T	-	-	T	-	T
S^{2-}	T	T	T	T	K	K	-	T	T	T	K	K	-	K	K	K	-	K	K	K
SO_3^{2-}	T	T	T	T	K	K	K	K	K	K	K	K	-	-	K	K	-	K	-	K
SO_4^{2-}	T	T	T	T	T	I	T	K	K	K	T	-	T	T	K	-	T	T	T	T
CO_3^{2-}	T	T	T	T	-	K	K	K	K	K	K	-	-	-	K	K	-	K	-	K
SiO_3^{2-}	T	T	T	-	-	-	K	K	K	K	K	-	K	-	K	-	-	K	K	K
CrO_4^{2-}	T	T	T	T	K	K	T	I	I	K	K	K	-	-	K	K	T	K	-	-
PO_4^{3-}	K	T	T	T	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
OH^-	T	T	T	T	K	-	K	I	I	T	K	-	K	K	K	K	K	K	K	K

ĐỘ PHỔ BIẾN CỦA CÁC NGUYÊN TỐ TRONG VỎ QUẢ ĐẤT

(% Khối lượng (Clac) theo A.P. Vinôgradôp)

Nguyên tố	Clac	Nguyên tố	Clac	Nguyên tố	Clac	Nguyên tố	Clac
O	47,00	Cu	$4,7.10^{-3}$	As	$1,7.10^{-4}$	Re	$7,0.10^{-8}$
Si	29,50	Nd	3,7.10−3	Ho	1,7.10−4	Ra	$1,0.10^{-10}$
Al	8,05	Li	$3,2.10^{-3}$	Ge	$1,4.10^{-4}$	Po	$2,0.10^{-14}$
Fe	4,65	La	$2,9.10^{-3}$	Eu	$1,3.10^{-4}$	En	$7,0.10^{-16}$
Ca	2,96	Y	$2,9.10^{-3}$	W	$1,3.10^{-4}$	Pa	$1,0.10^{-20}$
Na	2,50	Nb	$2,0.10^{-3}$	Mo	$1,1.10^{-4}$	Tr	–
K	2,50	N	$1,9.10^{-3}$	Pt	$1,0.10^{-4}$	Pm	–
Mg	1,87	Ga	$1,9.10^{-3}$	Hf	$1,0.10^{-4}$	Np	–
Ti	0,45	Co	$1,8.10^{-3}$	Lu	$8,0.10^{-5}$	Pu	–
H	0,15	Pb	$1,6.10^{-3}$	Sb	$5,0.10^{-5}$	Am	–
Mn	0,10	Th	$1,3.10^{-3}$	I	$4,0.10^{-5}$	Cm	–
P	$9,3.10^{-2}$	B	$1,2.10^{-3}$	Tm	$2,7.10^{-5}$	Bk	–
F	$6,6.10^{-2}$	Sc	$1.0.10^{-3}$	In	$2,5.10^{-5}$	Cf	–
Ba	$6,5.10^{-2}$	Pr	$0,9.10^{-4}$	Cd	$1,3.10^{-5}$	Es	–
S	$4,7.10^{-2}$	Sm	$8,0.10^{-4}$	Hg	$8,3.10^{-5}$	Em	–
Sr	$3,4.10^{-2}$	Ac	$6,0.10^{-4}$	Ag	$7,0.10^{-5}$	Md	–
C	$2,3.10^{-2}$	Dy	$5,0.10^{-4}$	Os	$5,0.10^{-6}$	No	–
Cl	$1,7.10^{-2}$	Be	$3,8.10^{-4}$	Se	$5,0.10^{-6}$	Lw	–
Zr	$1,7.10^{-2}$	Cs	$3,7.10^{-4}$	Pd	$1,3.10^{-6}$	At	–
Rb	$1,5.10^{-2}$	Er	$3,3.10^{-4}$	Ir	$1,0.10^{-6}$	Tc	–
V	$9,0.10^{-3}$	Yb	$3,3.10^{-4}$	Bi	$9,0.10^{-7}$	He	–
Cr	$8,3.10^{-3}$	Tb	$4,3.10^{-4}$	Pt	$5,0.10^{-7}$	Ne	–
Zn	$8,3.10^{-3}$	Sn	$2,5.10^{-4}$	Ru	$5,0.10^{-7}$	Ar	–
Ce	$7,0.10^{-3}$	Ta	$2,5.10^{-4}$	Au	$4,3.10^{-7}$	Kr	–
Ni	$5,8.10^{-3}$	U	$2,5.10^{-4}$	Te	$1,0.10^{-7}$	Xe	–
		Br	$2,1.10^{-4}$	Rh	$1,0.10^{-7}$		

ĐỘ TAN CỦA MỘT SỐ CHẤT TRONG NƯỚC

(tính bằng gam chất khan trong 100 g nước)

Chất	Số phân tử nước	Nhiệt độ, °C							
		10	20	30	40	50	60	80	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$AgNO_3$	–	170	222	300	376	455	525	669	952
Ag_2SO_4	–	0,69	0,79	0,88	0,98	1,08	1,15	1,30	1.41
$AlCl_3$	$6H_2O$	44,9	45,9	46,6	47,3	–	48,1	48,6	49,0
$Al(NO_3)_3$	$9H_20$	67	75,4	81	89	96	108	–	
$BaBr_2$	$2H_2O$	101	104	109	114	118	125	135	149
$BaCl_2$	$2H_2O$	33,3	35,2	38,2	40,7	43,6	46,4	52,4	58.8
$Ba(NO_3)_2$	–	7,0	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3	27,0	34,2
$BeSO_4$	$4H_2O$	–	39,9	43,8	46,7	–	55,5	–	100
$Ca(NO_3)_2$	$4H_2O$	115,3	129,3	152,6	196,0	–	–	–	–
$Ca(OH)_2$	–	0,176	0,165	0,153	0,141	0,128	0,116	0,094	0,077
$CdCl_2$	H_2O	135,1	134,5	–	135,3		136,4	140,5	147,0
$CuCl_2$	$2H_2O$		72,7	77,3	80,8	84,2	87,6	96,1	110,0
$CuSO_4$	$5H_2O$	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	55,0	75,4
$FeBr_2$	$6H_2O$	–	115,0	122,3	128,3	–	143,9	159,7	177,8
$FeCl_2$	$4H_2O$	64,5	–	73,0	77,3	82,5	88,7	100,0	–
$FeSO_4$	$7H_2O$	20,5	26,5	32,9	40,2	48,6	–	–	–
HCl	–	–	–	–	67,3	63,3	59,6	56,1	–	–

Tiếp bảng trên

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$HgCl_2$	–	5,6	6,6	8,3	9,2	11,1	14,9	24,2	63,6
KBr	–	59,5	65,5	70,6	75,5	80,2	85,1	95,0	104,0
KCl	–	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	51,1	56,7
KNO_3	–	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	169	246
K_2SO_4	–	9,22	11,1	13,0	14,8	16,6	18,2	21,4	24,1
$MgCl_2$	$6H_2O$	53,5	54,5	–	57,5	–	61,0	66,0	73,0
$MgBr_2$	$6H_2O$	94,5	96,5	99,2	101,6	104,1	107,5	113,7	120,2
$Mg(NO_3)_2$	$6H_2O$	–	70,1	78,9	84,5	91,2	–	106,2	–
$MgSO_4$	$6H_2O$	42,3	44,5	45,4	–	50,4	55,0	64,2	73,9
NH_3	–	67,9	52,6	40,3	30,7	22,9	–	–	–
NH_4Br	–	68,0	75,5	83,2	91,1	99,2	107,8	129,0	145,6
NH_4Cl	–	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	65,6	77,3
NH_4NO_3	–	–	192,0	241,8	297,0	344,0	421,0	580,0	871,0
Na_2CO_3	H_2O	12,5	21,5	38,8	–	–	–	–	–
NaCl	–	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	38,4	39,8
NaBr	$2H_2O$	–	90,5	97,5	105,8	116,0	–	–	–
$NaNO_3$	–	80,0	88	96	104	114	124	148	180
Na_3PO_4	$12H_2O$	4,1	11	20	31	43	55,2	81	108
$NiBr_2$	$3H_2O$	122,3	130,9	138,1	144,5	155,0	152,5	153,9	155,1
$ZaCl_2$	$3H_2O$	–	–	–	592,6	–	618,4	644,6	672,0

(*) Số phân tử nước trong hiđrát tinh thể nằm cân bằng với dung dịch bão hòa.

KHỐI LƯỢNG RIÊNG DUNG DỊCH NƯỚC CỦA CÁC AXIT VÀ KIỀM VỚI NỒNG ĐỘ KHÁC NHAU Ở NHIỆT ĐỘ 18°C g/cm^3

Nồng độ %	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH	NH_3
1	2	3	4	5	6	7
4	1,027	1,022	1,019	1,133	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,089	1,156	1,203	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,176	1,225	0,926
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1.190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	4,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,324	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,361	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,316		1,538	1,540	
52	1,419	1,328		1,564	1,560	
54	1,439	1,340		1,590	1,580	
56	1,460	1,351		1,616	1,601	
58	1,482	1,362			1,622	
60	1,503	1,373			1,643	

Tiếp bảng trên

1	2	3	4	5	6	7
62	1,525	1,384				
64	1,547	1,394				
66	1,571	1,403				
68	1,594	1,412				
70	1,617	1,421				
72	1,640	1,429				
74	1,664	1,437				
76	1,687	1,445				
78	1,710	1,453				
80	1,731	1,460				
82	1,755	1,467				
84	1,776	1,474				
86	1,793	1,480				
88	1,808	1,486				
90	1,819	1,491				
92	1,830	0,496				
94	1,837	1,500				
96	1,840	1,504				
98	1,841	1,510				
100	1,838	1,522				

MỤC LỤC TRA CỨU

Acquy chi 457
Acrilonitril 707
Actinoit 88
Agon 510
Anđehit axetic 696
Anđehit fomnic 695
Alumen
Aluminal 465
Alumosilicat
Alyl clorua 684
Ametit 448
Amin 724
Aminoaxit 729
Amophot 432
Amoniac 414
Amoniacat 200
Anbit 446
Ancolat 679
Anhiđrit cromic 408
Anhiđrit nitric 419
Anhiđrit nitrơ 418
Anhiđrit photphorơ 428
Anhiđrit photphoric 429
Anhiđrit silisic 448
Anhiđrit sunfurơ 396
Anhiđrit sunfuric 397
Anilin 726
Anotit 464
Antimon 411
Apatit 425
Asen 411, 472
Axeton 696
Axetat xenlulo 722
Axetilen 633
Axit 187, 240
Axit acrilic 706
- adipic 736
- axetic 702
- benzoic 704
- béo cao 703
- bromhiđric 373
- cacbonic 442
- cacboxylic 698
  thế halogen 700
- caproic 734
- cloaxetic 700
- clohiđric 366
- cloric 369
- cromic 409
- crotonic 709
- enantic 729
- fomic 702
- gluconic 716
- hipoclorơ 368
- không no 705
- metacrilic 707
- naptenic 708
- nitric 420
- nitrozilsunfuric 403
- orthophtalic 704
- oleic 708
- panmitic 703
- photphoric 429
- photphorơ 428
- phtalic 704
- stearic 703
- sunfuhiđric 394
- sunfuric. 397
Babit 519
Bạc 494
Bakelit 695
Bari 467

Bazơ 186, 240
Bản chất electron của liên kết trong các phân tử hữu cơ 595
Benzen 649
Berili 467
Bề mặt giới hạn 74
Bệnh thiếc 451
Bitmut 411
Bocnit 490
Borac 459
Boxit 461
Brom 371
Bromat 373
Bromua 373
Cacbon 433
Cacbonat 442
Cacborundum 437, 447
Cacbua 437
Cađimi 468
Cainit 469
Calomen 480, 481
Canxi 472
Cao lanh 461
Cao su 640
Cao su butađien stirol 663
- - cloropren 644
- - izopern 644
- - natri butadien 643
Caprolactam 735
Capron 734
Caxiterit 451
Cặp electron 136
Cấu hình electron 82
Cấu trúc electron của nguyên tử cacbon 595
- - của phân tử metan 590
- - của liên kết đôi 615
Chancopirit 391, 490
Chancozit 490
Chất béo 709
- cho 152
- điện ly 237
- hàn 452
- hữu cơ 584
- không điện li 237
- khử 292
- nhận 152
- oxi hóa 292
- phản ứng ái electron 599
- - - ái nhân 599
Chì 433
Chỉ số hiđro 251
Clac 90
Clanh ke xi măng 450
Clo 363
Cloanhiđrit 426
Clorat 369
Clorua 366
Clorua vôi 369
Clorofom 670
Coban 497
Corunđum 461, 465
Crom 405
Cromat 409
Cromen 518
Cromit 407
Công thức benzen Kekule 650
- - các chất hữu cơ 588
- - đơn giản nhất 33
- - hiđrat cacbon Heiocxơ 714
- - hóa học 32
- - thực 33
- - thực nghiệm 588
Cơ chế gốc của sự trùng hợp 619
Crackinh dầu mỏ 666
Cuprit 490

Cường thủy 422
Danh pháp các hiđrocacbon thơm 647
– – các hợp chất hữu cơ 602
– – hợp lý 603
– – IUPAC 605
– – Giơnevơ 604
– – lịch sử 602
– – Liezơ 605
– – rượu 676
Dãy đồng đẳng các hiđrocacbon no 607
Dãy thế kim loại 264
Dẫn xuất halogen của hiđrocacbon 669
Dầu hỏa 666
Dầu mỏ 664
Diêm tiêu Chilê 413
Dung dịch 223
– – amoniac 415
– – bản chất hóa học 225
– – bản chất vật lí 225
– – bão hòa 226
– – chuẩn 230
– – đặc 227
– – đeximol 228
– – keo 222
– – không bão hòa 226
– – loãng 227
– – milimol 229
– – quá bão hòa 226
– – thực 223
– – trạng thái tập hợp 222
– – xentimol 228
– – vôi 474
DDT 673
Đá hoa 435
Đá phấn 435
Đá vôi 435
Đám mây electron 71
Đất sét 461
Dicloetan 670
Điểm không của thang Xenxiut 216
Điện phân 270
Điện phân dung dịch kali sunfat 275
– – kẽm clorua 274
– – natri bromua 275
Định luật Avogađro 22
– – bảo toàn khối lượng 13
– – đương lượng 23 16
– – Faraday thứ nhất 271
– – Faraday thứ hai 271
– – Gecxơ 161
– – tác dụng khối lượng 164
– – thành phần không đổi 15
– – tổng hiệu ứng nhiệt 161
– – tuần hoàn 82
– – tỉ lệ bội 20
– – tỉ lệ thể tích 21
Đioxan 683
Đisaccarit 711
Độ âm điện 149, 287
Độ ẩm của không khí 215
Độ ẩm tương đối 215
Độ chuẩn 230
Độ dài liên kết 137
Độ điện li 243
Độ tan 225
Đồng 490
Đồng sunfat 494
Đồng thau 518
Đồng phân 590
Đồng phân cấu trúc 591
Đồng phân lập thể 591
Đồng vị 118
Đơn chất 23
Đơn vị cacbon 24
Đơteri 120

Dura 519
Dương lượng gam 26
- - hóa học 18
- - trong phản ứng oxi hóa - khử 319
Electron hóa trị 111
Enan 736
Este 708
- xenlulo 721
Ete đietilic 681
Etylbenzen 662
Etyl clorua 669
Etilen 624
Etilenglicol 628, 683
Ferit 502
Ferosilic 447
Flo 376
Florit 377, 472
Foman đehit 695
Franxi 482
Freon 670
Fructozơ 719
Gạch 450
Gali 459
Gang 518
Ganmei 475
Gecmani 433
Gliphtalic 711
Glixerin 683
Grafit 23
Gốc tự do 598
Gốm 450
Hafini 435
Halogen 357
Halogen anhiđrit 446
Hạt nhân nguyên tử 65, 116
Hằng số cân bằng 171
- - không bền của phức chất 245
- - Plăng 70
- - phân li 243
- - - - - - bậc 246
Heli 510
Hemiaxetal 715
Hexacloran 657
Hexacloxiclohexan 657
Hexametilenđiamin 736
Hiđrat 225
Hiđrat cacbon 390
Hiđrua 360
Hiđro 359
Hiđro bromua 373
Hiđrocacbon 601, 606
- đien 637
- no 606
- không no 613
- thơm 646
Hiđrocacbonat 442
Hiđro clorua 366
Hiđro sunfua 393
Hiđroxit lưỡng tính 190, 241
Hiện tượng thù hình 23
Hiệu ứng cảm ứng 660
Hiệu ứng liên hợp 639
- - mezome 660
Hỏa luyện 517
Hóa trị 18, 138
Hoạt thạch 446
Hoạt tính hóa học 164
Hoạt tính phóng xạ 64
Hỗn hống 479
Hỗn hợp cromic 410
Hợp chất 21
- - hóa học 15
- - nitro 723
Hợp kim 518
Inđi 459

Iodua 376
Ionit 236
- anionit 236
- cationit 236
Iot 374
Ion phức 199
Iridi 498
Kali 483
- cacbonat 484
- đicromat 409
- kim loại 485, 513
Kẽm 475
Khí cacbonic 389, 390
- cacbon oxit 431
- electron 157
- hơi nước 445
- lò 445
- thiên nhiên và khí đồng hành 663
- trơ 509
- vui 417
Không khí 389
Khối lượng nguyên tử 24
- - phân tử 25
- - tới hạn 460
Kí hiệu cấu trúc 117
Kiềm 487
- ăn da 487
Kiểu phản ứng hóa học 157
Kim cương 23, 435
Kim loại 513
- - kiềm 482
- - kiềm thổ 467
Kripton 510
Lantan 460
Lantanoit 88, 460
Lapxan 710
Lên men các chất saccarit 678
Liên kết có cực 147
- - cộng hóa trị 134
- - hiđro 152
- - hóa học 131
- - ion 131
- - kép 613
- - phối trí 150
Liệu lò
Liti 482
Litopon 478
Lò cao 503
Lớp electron 72
Lực hạt nhân 116
Lượng tử 72, 79
Lưu huỳnh 23, 391
Magie 468
Magiezit 435, 468
Malachit 435
Mạ crom 407
Mã não 448
Mangan 358, 379
Mạng không gian 156
Mạng tinh thể 156
Metan 607, 610
Mol 26
Molipđen 385
Monosaccarit 711
Mô hình hành tinh nguyên tử 65
- - không gian 35
- - Xtiuartơ - Briglep 590
Mômen lưỡng cực 147
Muối 192, 241
- ăn 368
- bạc 496
- Bectole 387
- Glaube 391, 404
- thio 454
Mức năng lượng 78
Mức oxi hóa 286

Mức oxi hóa của hiđro 288
– – a của oxi 289
Natri 483
Năng lượng hóa học 159
– – hoạt hóa 166
– – ion hóa 133
– – liên kết 153
– – mạng tinh thể 157
Neon 510
Nguồn thiên nhiên các hiđrocacbon 663
Nguyên lí dự trữ năng lượng nhỏ nhất 78
– – Lơ Satơlie 172
– – Pauli 80
Nguyên liệu tổng hợp hữu cơ 586
Nguyên tố chuyển tiếp 100
– – hóa học 119
– – tạo hợp kim 508
Nguyên tử 23
– – đánh dấu 123
– – trung tâm 199
Nhiệt hòa tan 224
– tạo thành 160
Nhóm cacbonyl 601
– chức 601
– hiđroxil 601
– nitro 601
Nhóm thế loại hai 654
– – loại một 654
Nhôm 461
– oxit 465
Nhựa
– ankyl 711
– cứng nóng 695
– dẻo nóng 695
– rezol 694
– than đá 667
– ureandehit 728
– urefomandehit 728
Nicrom 407, 498
Niken 497
Nilông 736
Niobi 412
Nitơ 413
Nitrat 423
– xenlulo 721
Nitril 707
Nitrit 420
Nitrobenzen 650
Nitroglixerin 685
Nitrometan 724
Nitron 707
Novolac 693
Nuclon 116
Nước amoniac 415
– áp suất hơi 215
– clo 363
– độ cứng 233
– – cách biểu diễn 234
– – canxi 234
– – chung 234
– – tạm thời 234
– – vĩnh viễn 234
– hằng số phân li 251
– Zaven 364
– năng lượng liên kết hiđro 220
– nặng 120, 221
– nhiệt dung 216
– sự phổ biến trong thiên nhiên 213
– sự tạo thành hơi 216
– thành phần 214
– tích số ion 252
– tính chất hóa học 221
– tính chất vật lí 214
– vôi 474

Obitan 71
- lai hóa 145
- -, liên kết σ 598
Oleum 397
Osmi 498
Oxi 385
Oxit 180
Ozon 388
Paladi 498
Parafin 606
Peclorat 370
Pemanganat 382
Peoxit 185, 485
- hiđro 185
- kim loại 185
Pirit 391, 395, 499
Piroluzit 379
Piroxilin 721
Pha lê thiên nhiên 448
Phản ứng chuyển hóa đa hình 158
- - Cutrerop 635
- - - este hóa 627, 709
- - - kết hợp 158
- - - - vào liên kết bội 618
- - oxi hóa - khử 281
- - phát nhiệt 159
- - phân hủy 158
- - thế 158, 610
- - - ái electron 599, 655
- - - ái nhân 599, 656
- - thu nhiệt 159
- - trao đổi kép 158
- - trùng hợp 619
- - trùng ngưng 693
- - xà phòng hóa 627, 709
Phân bón vô cơ 425, 430
Phân kali 489
Phân tử 22
Phân tử có cực 147
- - hoạt động 166
- - thể tích mol 27
Phèn 405
- crom 408
Photgen 439
Photphat 429
Photphin 427
Photpho 425
Photphorit 425
Photphua 426
Photon 79
Phối tử 200
Phức chất 199
Phương trình Clapeyron - Menđeleep 31
- - hóa học 35
- - nhiệt hóa học 160
Platin 498
Plumbat 457
Plumbit 456
Plutoni 461
Polietilen 630
Polietilen terephtalat 710
Polipeptit 731
Polipropilen 630
Polivinyl clorua 671
Polisaccarit 718
Poloni 63
Pozitron 122
Prexipitat 431
Protein 737
Proteit 737
Proti 120
Proton 116
Quá trình 270
- - âm cực 270
- - dương cực 225

Quá trình hòa tan 225
- - khử 265
- - luyện gang 503
- - oxi hóa 265
Quang phổ 68
Quặng 517
- chì sunfua 454
- hematit 499
- - manketit 499
- - pirit 499
Quy tắc Hund 94
- - Cletcopxki 78
- - Maccopnicop 618
- - thế trong nhân benzen 653
- - Zaixep 622
Quỹ đạo 69
Radi 468
Radon 510
Reni 358
Rezit 694
Rezitol 694
Rodi 498
Rubi 465
Rubidi 483
Ruteni 498
Rượu etilic 682
- metilic 682
- phương pháp điều chế 676
- tạp 678
- tính chất hóa học 679
- tính chất lí học 679
- tuyệt đối 682
Sa mốt 450
Sành 450
Sắt 499
- sunfat 501
Scandi 460
Selen 384
Sfalerit 391, 475
Silan 447
Silic 445
Silicagen 449
Silicat 449
Silixua 447
Silumin 519
Sonvat 225
Số Avogadro 26
- khối 117
- lượng tử 72
- - - chính 72
- - - phụ 72
- phối trí 133. 200
Sự ăn mòn 277
- bảo vệ kim loại 280
- biến tính của protein 737
- cháy 390
- chuẩn độ 231
- điện li 238
- động tụ 223
- hấp phụ 438
- hiđro hóa chất béo 710
- hóa cứng bề mặt thép 508
- hòa tan 225
- kết tinh 226
- kiềm hóa xô đa 487
- khí hóa 444
- - - than ở dưới mặt đất 445
- khuếch tán 11
- lắng 223
- lưu hóa cao su 640
- oxi hóa parafin 704
- ram thép 508
- phân li 238
- phân loại các chất hữu cơ 599
- phủ nhôm 509
- tách nóng chảy 452

- thăm nitơ của thép 509
- thủy phân 255
- - - protein 738
- tinh luyện 485
- trùng hợp chuyển vị 636
Spat băng đảo 472
Spin 73
Stanat 453
Stirol 662
Stronti 468
Sunfat 400
Sunfit 396
Supephotphat 431
Tali 460
Tantan 412
Telu 384
Thạch anh 448
Thạch cao 391, 404
- - photpho 430
Than đá 666
- hoạt tính 439
Thần sa 391, 480
Thép 518
Thế ion hóa 111
Thể huyện phù 222
- lơ lững 222
- nhũ tương 222
Thể tích mol 27
Thiếc 433, 451
Thiết bị sinh khí 444
Thori 461
Thủy luyện 517
Thủy ngân (II) clorua 480
Thủy tinh 449
- - thạch anh 449
Thuốc trừ sâu 657
Thuyết cấu trúc Butlerop 586
- điện li 237
Tốc độ phản ứng hóa học 163
Toluen 659
Tổng hợp hữu cơ 659
Trinitrotoluen 662
Triti 120
Uran 460
Ure 727
Vannadi 412
Vàng 483
Vinyl axetilen 636
- clorua 670
Vonfram 385
Vôi tôi 474
Saccarozơ 719
Xafia 465
Xanpêt 484
Xà phòng
Xăng 666
Xecpentin 446
Xenlulozơ 720
Xenon 510
Xeri 460
Xezi 483
Xỉ 491
Xicloparafin 645
Xiđerit 453, 499
Ximăng 450
Xinvinit 371
Xocbitol 716
Xođa 484
- ăn da 487
- nung 443
- uống 442
Ytri 460
Zincat 478
Ziriconi 434

MỤC LỤC

Trang

Lời tựa 5

Lời người dịch 6

Phần I. **HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG**

Chương I. **Những khái niệm và định luật cơ bản của hóa học**

§1. Thuyết nguyên tử - phân tử 9

§2. Định luật bảo toàn khối lượng của các chất 13

§3. Định luật thành phần không đổi 15

§4. Định luật đương lượng 16

§5. Định luật tỉ lệ bội 20

§6. Định luật Avogadro 22

§7. Những khái niệm hóa học cơ bản 22

§8. Khối lượng nguyên tử. Khối lượng phân tử 24

§9. Xác định khối lượng phân tử 28

§10. Công thức hóa học 32

§11. Phương trình hóa học 35

Những ví dụ giải các bài toán mẫu 37

Những bài toán tự giải 50

Chương II. **Cấu trúc nguyên tử và định luật tuần hoàn Đ. I. Mendeleep**

§12. Tính phức tạp của cấu trúc nguyên tử 61
§13. Mô hình hành tinh nguyên tử theo Rơzơfo 65
§14. Cấu trúc nguyên tử theo Bo 68
§15. Những quan điểm hiện đại về cấu trúc nguyên tử 71
§16. Hình dạng các đám mây electron 73
§17. Cấu trúc vỏ electron của nguyên tử nhiều electron 77
§18. Định luật tuần hoàn Đ.I. Menđeleep 82
§19. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I. Menđeleep 87
§20. Cấu trúc nguyên tử và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố 91
§21. Cấu trúc nguyên tử và định luật tuần hoàn. 109
§22. Ý nghĩa của định luật tuần hoàn 114
§23. Hạt nhân nguyên tử 116
§24. Chất đồng vị 118
§25. Sự chuyển hóa nhân tạo các nguyên tố 121
§26. Năng lượng hạt nhân nguyên tử 124
Những ví dụ giải các bài toán mẫu 126
Câu hỏi kiểm tra và những bài toán tự giải 127

Chương III. **Liên kết hóa học và cấu trúc phân tử**

§27. Liên kết ion 131
§28. Liên kết cộng hóa trị 134
§29. Sự hình thành cặp electron chung 136
§30. Tính định hướng của liên kết cộng hóa trị 143
§31. Phân tử có cực 147
§32. Liên kết phối trí và liên kết hiđro 150

§33. Các trạng thái của chất 154
§34. Mạng tinh thể 156

Chương IV. **Phản ứng hóa học**

§35. Các kiểu phản ứng hóa học 157
§36. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học 159
§37. Tốc độ phản ứng hóa học 163
§38. Xúc tác 167
§39. Cân bằng hóa học 169
§40. Sự chuyển dịch cân bằng. Nguyên lí Lơ-Satơlie 172
Những ví dụ giải các bài toán mẫu 175
Những bài toán tự giải 177

Chương V. **Các loại hợp chất vô cơ**

§41. Oxit 180
§42. Bazơ (hiđroxit) 186
§43. Axit 187
§44. Hiđroxit lưỡng tính 190
§45. Muối 192
§46. Phức chất 199
Những ví dụ giải các bài toán mẫu 204
Câu hỏi kiểm tra và bài toán tự giải 209

Chương VI. **Dung dịch.**

§47. Nước 213
§48. Các hệ phân tán 222
§49. Dung dịch thực 223

§50. Độ tan của các chất 225
§51. Cách biểu diễn nồng độ của dung dịch 227
§52. Độ cứng của nước và phương pháp loại trừ nó 233
§53. Thuyết điện li 237
§54. Độ điện li – Hằng số điện li 243
§55. Chiều của phản ứng 247
§56. Phản ứng của nước. Chỉ số hiđro 251
§57. Sự thủy phân 255
§58. Cơ sở của các quá trình điện hóa 259
§59. Sự điện phân 270
§60. Sự ăn mòn 277
§61. Phản ứng oxi hóa – khử 281
§62. Đương lượng của các chất trong phản ứng oxi hóa – khử. 319
§63. Thế oxi hóa – khử 320
Những ví dụ giải các bài toán mẫu 328
Những bài toán tự giải 352

Phần II. **HÓA HỌC VÔ CƠ**

Chương VII. **Nhóm bảy của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ. I. Mendeleep**

§64. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm VII 357
§65. Hiđro 359
§66. Clo 363
§67. Brom 371
§68. Iot 374
§69. Flo 376

§70. Mangan 379

Chương VIII. **Nhóm sáu của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I. Mendeleep**

§71. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm VI. 384
§72. Oxi 385
§73. Lưu huỳnh 391
§74. Crom 405

Chương IX. **Nhóm năm của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ. I.Mendeleep**

§75. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm V. 411
§76. Nitơ 413
§77. Photpho 425

Chương X. **Nhóm bốn của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I. Mendeleep**

§78. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm IV 433
§79. Cacbon 435
§80. Silic 445
§81. Thiếc 451
§82. Chì 454

Chương XI. **Nhóm ba của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I. Mendeleep**

§83. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm III 458
§84. Nhôm 461

Chương XII. **Nhóm hai của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố D.I. Mendeleep**

§85. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm II 467
§86. Magiê 468
§87. Canxi 472
§88. Kẽm 475
§89. Thủy ngân 479

Chương XIII. **Nhóm một của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I. Mendeleep**

§90. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm I. 482
§91. Natri và kali 483
§92. Đồng 490
§93. Bạc

Chương XIV. **Nhóm tám của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố Đ.I. Mendeleep**

§94. Đặc tính chung của các nguyên tố nhóm VIII 497
§95. Sắt 499
§96. Khí hiếm 509

Chương XV. **Kim loại**

§97. Tính chất chung của kim loại 513
Những ví dụ giải các bài toán mẫu 519
Những bài toán tự giải 575

Phần III. HÓA HỌC HỮU CƠ

Chương XVI. **Bản chất của các hợp chất hữu cơ, sự phân loại và danh pháp**

§98. Đối tượng của hóa học hữu cơ 583

§99. Thuyết cấu tạo các hợp chất hữu cơ của A.M. Butlerôp. Hiện tượng đồng phân 586

§100. Bản chất electron của liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử hữu cơ 595

§101. Sự phân loại các hợp chất hữu cơ. 599

§102. Danh phát các hợp chất hữu cơ 602

Chương XVII. **Hiđrocacbon**

§103. Hiđrocacbon no 606

§104. Hiđrocacbon không no 613

§105. Xicloparafin 645

§106. Hiđrocacbon thơm 646

§107. Các nguồn hiđrocacbon thiên nhiên 663

§108. Dẫn xuất halogen của hiđrocacbon 669

Chương XVIII. **Hợp chất hữu cơ chứa oxi**

§109. Rượu và phenol 674

§110. Anđehit và xeton 689

§111. Axit hữu cơ, hoặc axit cacboxilic 711

Chương XIX. **Hiđrat cacbon**

§112. Monosaccarit, đisaccarit và polisaccarit 711

Chương XX. **Hợp chất hữu cơ chứa nitơ**

§113. Hợp chất nitro 723

§114. Amin, amit của axit, ure, aminoaxit, protein và các axit nucleic. 724

Những ví dụ giải bài toán mẫu 741

Những bài toán tự giải 747

Những bài toán thi tuyển 751

Phụ trương 762

Mục lục tra cứu 779

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI

Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập lần đầu và tái bản :

NGUYỄN VĂN THOẠI

Sửa bản in :

PHƯƠNG LIÊN

Trình bày bìa :

NGUYỄN MINH HIỀN

Sắp chữ :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

SỔ TAY HÓA HỌC SƠ CẤP

In 2.500 cuốn, khổ 15 x 21 cm, tại Công ty in Thống Nhất, Hà Nội

Số in: 768/TN. Giấy phép XB số: 1741/285-01

In xong và nộp lưu chiểu tháng 10 năm 2002

Giá : **56.000 đ**